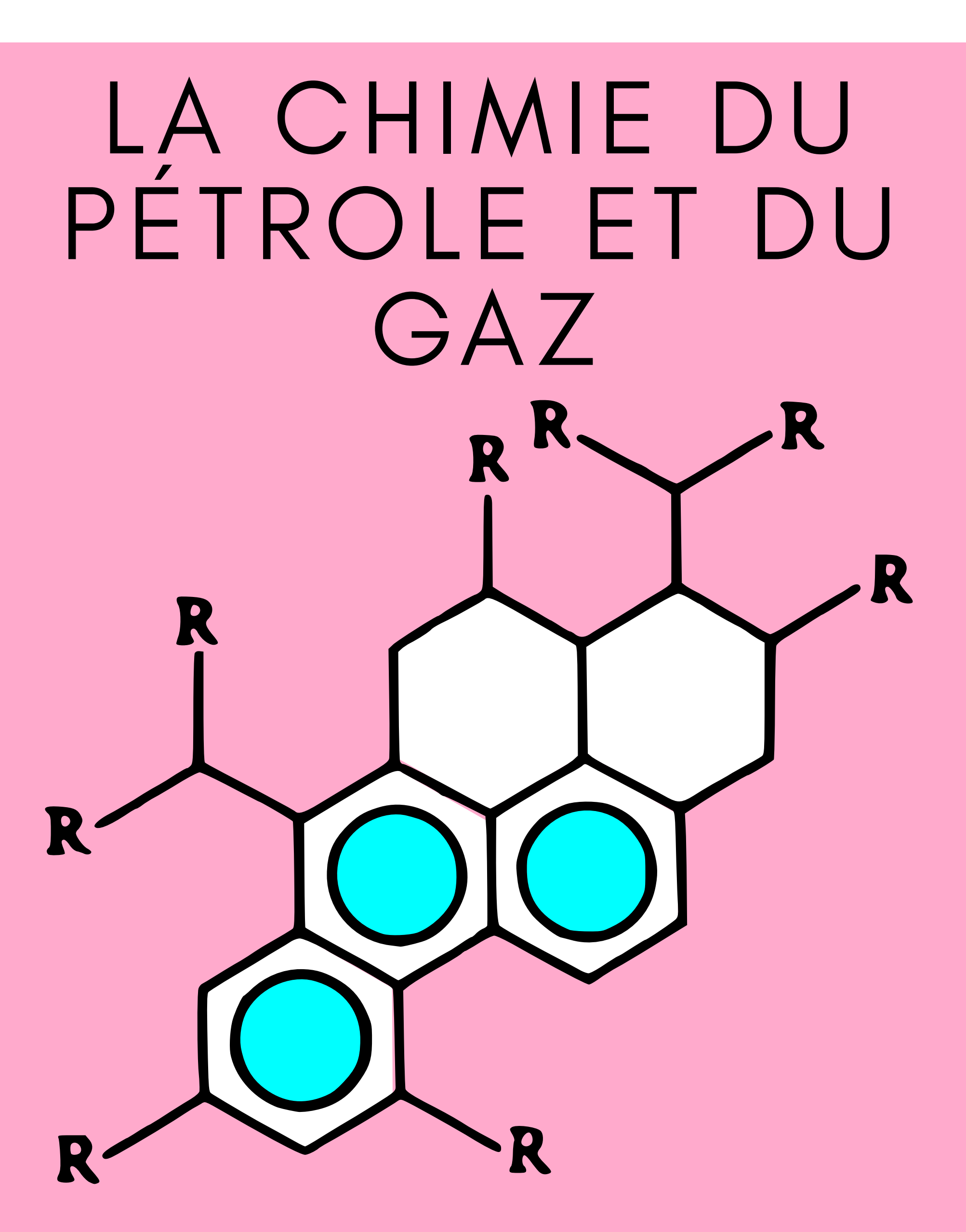
V. Proskouriakov, A. Drabkine

LA CHIMIE DU PÉTROLE ET DU GAZ



Éditions Mir Moscou

ХИМИЯ НЕФТИ
И ГАЗА

Под редакцией
В. А. ПРОСКУРЯКОВА и
А. Е. ДРАБКИНА

Авторы:

А. И. Богомолов, А. А. Гайле,
В. В. Громова, А. Е. Драбкин,
В. А. Проскуряков, Д. А. Розенталь,
М. Г. Рудин, А. М. Сыроежко

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАД

LA CHIMIE DU PÉTROLE ET DU GAZ

Sous la direction de

V. PROSKOURIAKOV et A. DRABKINE

ÉDITIONS MIR • MOSCOU

Traduit du russe par
EUGÈNE OUMANSKI

На французском языке

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 4

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU PÉTROLE

Chapitre 5

SÉPARATION DES CONSTITUANTS ET ÉTUDE DE LA COMPOSITION DU PÉTROLE ET DU GAZ

Chapitre 6

ALCANES DU PÉTROLE

Chapitre 7

CYCLOALCANES DU PÉTROLE

Chapitre 8

ARÈNES ET COMPOSÉS HYBRIDES DU PÉTROLE

Chapitre 9

HYDROCARBURES NON SATURÉS FORMÉS LORS DES TRANSFORMATIONS DU PÉTROLE

Chapitre 10

COMPOSÉS HÉTÉROATOMIQUES ET COMPOSANTS MINÉRAUX DU PÉTROLE

Chapitre 11

TRANSFORMATIONS THERMIQUES DES HYDROCARBURES DE PÉTROLE

Chapitre 12

TRANSFORMATIONS THERMOCATALYTIQUES DES HYDROCARBURES DU PÉTROLE ET DU GAZ

Chapitre 13

OXYDATION DES HYDROCARBURES PÉTROLIERS ET DE LEURS DÉRIVÉS

Chapitre 14

PROCÉDÉS D'HYDROGÉNATION DANS LA TRANSFORMATION DU PÉTROLE

Chapitre 15

ÉPURATION DES PRODUITS PÉTROLIERS

Chapitre 16

COMPOSITION ET CARACTÉRISTIQUES D'UTILISATION DES PRINCIPAUX COMBUSTIBLES ET HUILES

INTRODUCTION

L'humanité connaît le pétrole depuis les temps reculés. On l'employa comme matière incendiaire (Babylonie, Byzance), on s'en enduisit avant de se mettre en campagne (indiens).

Dès le XVIII[e] siècle, le « pétrole lampant » est utilisé pour éclairer les maisons et les rues. Enfin, avec l'apparition en XIX[e] siècle du moteur à explosion le pétrole devient source de carburants pour les divers transports.

A l'heure actuelle, le pétrole est la principale source d'énergie dans la plupart des pays du monde. Les combustibles tirés du pétrole animent les transports par terre, par eau et par air, les propulseurs des fusées spatiales. Ils fournissent l'énergie électrique dans les centrales thermiques.

Mais il est plus raisonnable d'utiliser le pétrole en tant que matière première dans l'industrie chimique où il donne plastiques, caoutchoucs, fibres artificielles, agents tensio-actifs, engrais, pesticides et même protides.

Le pétrole est indispensable à notre civilisation plus que n'importe quel autre produit pris isolément. Voilà pourquoi il fait l'objet d'une concurrence acharnée entre les plus grands trusts capitalistes, concurrence qui engendre souvent des conflits internationaux et des guerres.

Les années 1950 ont été marquées par la découverte de très riches gisements de pétrole dans la région du Golf Persique, par l'accélération de la production et de la transformation du pétrole dans le monde entier. Le pétrole prédomine aujourd'hui dans la consommation globale d'énergie de la plupart des pays.

La crise énergétique de 1973 faisant grimper les prix du pétrole, on commence à se rendre compte du fait que les réserves de pétrole

sont épuisables et que par conséquent il faut l'utiliser d'une manière plus économique et rationnelle. Plusieurs pays industriels freinent donc l'accroissement de leur production de pétrole.

En revanche, l'utilisation du pétrole en tant que matière première chimique connaît une croissance accélérée.

Pour l'Europe occidentale, cet accroissement atteint 17 % entre 1961 et 1965, alors que la consommation du pétrole comme combustible n'augmente que de 7 %. En 10 ans — de 1970 à 1980 — la consommation mondiale du pétrole comme source de produits chimiques croît de 11 %. Au cours de la même période sa consommation en tant que combustible n'a progressé que de 6,2 %. Mais, malgré le rythme accéléré de l'utilisation chimique du pétrole, la part en est toujours peu importante (la moyenne a été d'environ 8% en 1980 pour la totalité des pays). Il faut dire qu'à ce jour, on utilise chimiquement les fractions les plus légères du pétrole. Le dilemme semble donc imminent: essence ou produits de la chimie organique.

L'intérêt accru que le pétrole suscite en sa qualité de la matière première pour la synthèse organique est à l'origine d'une étude approfondie de sa composition et de ses propriétés, de la mise (ou de la remise) au point de différents procédés de traitement.

Ces problèmes ont été beaucoup étudiés par les grands savants russes et soviétiques: Mendéléïev, Beilstein, Kourbatov, Markovnikov, Konovalov, Goubkine, Gourvitch, Zélinski, Nametkine, Kazanski, Dobrianski. Des recherches fondamentales sont menées aujourd'hui par Emanuel, Vassoévitch, Pétrov et autres.

Les chercheurs des autres pays ont élargi de façon substantielle les connaissances sur le pétrole. Cela se rapporte avant tout à l'étude systématique de la composition des pétroles dans le cadre du « Sixième projet » de l'American Petroleum Institute, effectuée depuis 1928 (Washburn, Rossini, Mayr). Non moins importants sont les travaux de Waterman, Flugter et al., Van Ness, Van Westen, etc.

A l'heure actuelle, le trait caractéristique de l'étude des hydrocarbures pétroliers est l'application intense des méthodes physicochimiques les plus récentes. Le but poursuivi consiste à fournir une caractérisation globale du pétrole, de trouver sa place dans le cadre de la classification existante et de déterminer les modalités éventuelles de son traitement.

Il existe actuellement un programme étendu de l'étude du pétrole des nouveaux gisements. Ce programme prévoit, en plus de l'examen des propriétés physico-chimiques habituelles du pétrole et de ses fractions (propriétés qui déterminent la teneur potentielle en produits commerciaux), l'analyse de la composition structurale de groupe des fractions, le dosage des paraffines, etc.

On organise tous les quatre ans les congrès internationaux où l'on discute des problèmes relatifs à l'extraction, aux procédés de raffinage et à la pétrochimie.

Au cours des derniers 15 à 20 ans l'on a accumulé une grande quantité de données sur la composition des pétroles et des fractions étroites isolées. Les fractions légères (fractions essence) sont étudiées de façon très détaillée, jusqu'aux composés individuels. On connaît les hydrocarbures entrant dans la composition des fractions moyennes de distillation et des fractions des huiles de graissage, ainsi que les composés hétéroatomiques faisant partie des fractions du carburant et, en partie, de celles des huiles de graissage. L'étude de la partie la plus complexe du pétrole — de ses composés macromoléculaires —connaît également des progrès considérables.

Tout cela a permis de bien approfondir la connaissance des fondements thermodynamiques et cinétiques des différents procédés de raffinage du pétrole en vue d'obtention de produits chimiques et de combustibles. Cette connaissance plus profonde a servi, à son tour, de base de départ pour créer de nouveaux et modifier d'anciens procédés de raffinage poussé du pétrole, pour améliorer la qualité des produits finis.

CHAPITRE PREMIER

INFORMATIONS GÉNÉRALES SUR L'INDUSTRIE DU PÉTROLE ET DU GAZ

1.1. Principales régions productrices

En 1978, les réserves mondiales présumées de pétrole s'élevaient à 250-280 milliards de tonnes, les réserves prospectées étant estimées à 90-95 milliards de tonnes. Leur répartition entre différents pays et régions est très inégale. Les plus riches réserves de pétrole sont situées au Proche et au Moyen Orient, en Amérique du Nord, dans certaines zones de l'Amérique du Sud, au Nord et à l'Ouest de l'Afrique, en Asie du Sud-Est. On connaît dans le monde quelque 30 000 gisements, dont 15 % seulement peuvent être rangés parmi les grands (réserves géologiques totales supérieures à 3 millions de tonnes; réserves récupérables égales à 1-1,5 million de tonnes). Il existe 30 gisements géants, dont les réserves récupérables sont supérieures à 500 millions de tonnes.

Les gisements pétroliers les plus importants se trouvent en Arabie Saoudite, au Koweït, en Irak, au Venezuela, en Algérie, en Iran. L'Union Soviétique possède d'importants gisements de pétrole dans le bassin de la Volga et de l'Oural, en Sibérie occidentale, au Caucase septentrional, dans la République autonome des Komis.

On trouvera ci-dessous la liste des principaux gisements pétroliers des plus importants pays producteurs. Entre parenthèses figurent les réserves originelles mobilisables des gisements géants (en milliards de tonnes).

Algérie

Edjelé   Hassi-Messaoud (1,4)   Wad-Guetereni   Zarzaïtine

Arabie Saoudite

Abqaiq (1,1)	Fadili	Kharsaniya	Safaniya (2,9)
Berri (1,0)	Gawar (10,1)	Manifa (1,0)	Shaybah

Canada

Duhamel	Leduc	Pembina	Swan-Hills
Golden Speak	Malmo	Redwater	Vermilion

Chine

Daguan	Lenghu	Shengli	Yushashan
Laoshan	Nanchuan	Yumen	

Etats-Unis

East-Texas (0,8)	Huntington Beach	Panhandle	Trading Bay
Elk-Hill	Long Beach	Prodhoe Bay (1,4)	Wilmington

Grande-Bretagne

Brent Forties Piper

Indonésie

Attang	Duri	Minas (1,0)	Sinta
Djambi	Lirik	Rembang	Surabaya

Irak

Baï Hassan Jambur Kirkouk (2,1) Rumaïla (1,9)

Iran

Agha Jari (1,4)	Gach Saran (1,6)	Marun (1,5)
Ahwaz (1,2)	Hart-Kel	Sassan

Koweït

Burgan (2,2)	Minagish	Sabriya
Magwa-Akhmadi	Raudhataïn	Umm-Gudeïra

Libye

Amal	Jado (0,6)	Raguba	Wakha
Defa	Intizar	Sarir (1,1)	Zelten (0,6)

Mexique

Arenque	Naranjos-Serro	Poza-Rica
Ebano	Panuco	Reforma (1,4)

Nigeria

Abama	Bomu	Meren
Ammatu	Jones-Creek	Oharif

Norvège

Alwyn	Edda	Eldfisk	Tor
Cod	Ekofisk	Statfjord	

Qatar

Bul Hanin Dukhan Idd-el-Sharghi Maïdam-Mazan

Trucial States

Bu Hasa	Fateh	Umm Shaif
El Bukhum	Murban	Zakum

U.R.S.S.

Volga-Oural

Arlan	Iar	Kouléchovo	Romachkino
Bavly	Igra	Moukhanovo	Sernovodsk
Bougourouslan	Jirnovsk	Pavlovka	Tchekmagouch
Chkapovo	Kamenny Log	Pokrovka	Touïmazy

Caucase Nord et Transcaucasie

Balakhany	Izberbach	Neftianyé Kamni	Sourakhany
Bibi-Eybat	Khayankort	Ozeksouat	Anastassievsko-Troïtskoïé
Bouzovna	Malgobek	Stavropol'	

Sibérie occidentale

Chaïm	Oubinskoïé	Samotlor	Sourgout
Méguion	Oust'-Balyk	Sovetskaïa Sosna	Téplovka

Asie centrale et Kazakhstan

Dossor	Jétybaï	Kotar-Tépine	Ouzen'
Gazli	Kenkyak	Nebit-Dag	Prorva

République autonome des Komis

Dj'er Iarega Oussinsk Zapadny Tébouk

Ukraine et Biélorussie

Dolinskaïa	Lelakovskaïa
Gnédintsevskaïa	Retchitsa

Venezuela

Bachaquero (1,0)	Cabimas	Lama (0,6)	Tia-Juana (0,7)
Bolivar	Lagunillas	La-Paz	

C'est en XIXe siècle que commence l'extraction industrielle du pétrole gisant dans le sous-sol terrestre. La production pétrolière connaît une croissance accélérée dans la seconde moitié du XXe siècle. Entre 1950 et 1975, la production mondiale doublait tous les dix ans, mais au cours de ces dernières années on assiste à un ralentissement.

Voici comment a évolué la production du pétrole (en millions de tonnes):

	1950	1960	1972	1980 *
U.R.S.S.	39	148	402	603
Etats-Unis	266	347	467	429
Canada	4	26	73	89
Venezuela	73	149	168	113
Arabie Saoudite	27	62	286	495
Iran	33	52	252	74
Koweït	17	82	151	86
Irak	7	48	70	138
Libye	0	0	106	86
Nigeria	0	1	90	101
Algérie	0	9	50	45
Indonésie	7	21	54	78
Total	524	1060	2520	3071

* Avec le condensat de gaz.

En Russie, à la fin du siècle passé on exploita d'abord les vastes champs de la péninsule d'Apchéron (la région pétrolifère de Bakou). Furent ensuite exploités les gisements de la région de Krasnodar (près de Maïkop), ceux de Grozny, du Daghestan, de la péninsule

de Tcheleken, de l'île de Sakhaline, du bassin de la Petchora (région pétrolifère d'Oukhta).

Dans les années 1940-50, on découvre et on met en exploitation les gisements de la région ouralo-volgienne (le « second Bakou »). On y connaît actuellement plus de 400 gisements de pétrole. Vers les années 1960 le centre de l'industrie d'extraction du pétrole se déplace en direction des régions orientales de l'U.R.S.S., les vieilles zones pétrolières ne fournissant désormais que moins de 20 % de la production globale. C'est au cours de ces années que l'on découvre des champs de pétrole en Turkménie occidentale, dans la presqu'île de Manguychlak, dans la région de Stavropol', en Ukraine et en Biélorussie.

Depuis les années 70 la Sibérie occidentale joue un rôle important dans l'approvisionnement du pays en pétrole brut. L'éventualité de la présence du pétrole et du gaz en Sibérie avait été prédite encore en 1932-34 par l'académicien Goubkine.

Le premier champ de gaz est découvert, en Sibérie occidentale, en 1953 (Bérézovo) et le premier gisement de pétrole en 1959 sur la Konda (près de Chaïm). Aujourd'hui le bassin pétrolier de la Sibérie occidentale, d'une superficie de près de 3,5 millions de kilomètres carrés, embrasse les régions de Tioumen', de Tomsk, d'Omsk et de Kourgan. Ses gisements ont, à 80 %, une profondeur de 2000 à 3000 mètres.

Les réserves mondiales exploitables de gaz naturel dépassent 60 trillions de mètres cubes, les réserves en titre pronostic s'élevant à 200 trillions de mètres cubes. Les plus importants champs de gaz sont situés en Sibérie occidentale: Ourengoï, Iambourg, Zapoliarnoïé et Medvejié. Parmi autres grands gisements soviétiques citons Vouktyl'skoïé (République autonome des Komis), Orenbourg, Gazli en Asie centrale; à l'étranger ce sont Panhandle-Hugoton aux Etats-Unis, Slochteren aux Pays-Bas, Hassi R'Mel en Algérie.

La production mondiale du gaz naturel dépasse 1,5 trillion de mètres cubes par an.

En U.R.S.S., le développement intense de l'industrie du gaz date des années 1960.

Voici les données sur l'évolution de la production du gaz naturel dans les principaux pays producteurs (en milliards de mètres cubes):

	1938	1960	1968	1980
Etats-Unis	66,8	359,7	547,6	558,5
U.R.S.S.	0	45,3	169,1	435,2
Canada	0,9	14,5	52,2	73,4
Mexique	1,1	9,7	16,3	13,9
Pays-Bas	0	0,4	14,0	93,4
Italie	0	6,4	10,4	13,5
France	0	4,4	8,6	7,8
Venezuela	0	4,6	7,8	18,0
R.F.A.	0	0,6	6,3	20,7

1.2. Extraction du pétrole et du gaz. Prétraitement du pétrole

Conditions de gisement. Le pétrole gît dans le sous-sol de la terre sous forme d'accumulations, dont le volume peut varier entre quelques millimètres cubes et plusieurs milliards de mètres cubes. Un *gisement commercial* doit renfermer plusieurs milliers de tonnes de pétrole dans une roche poreuse et perméable (grès, calcaires, argiles). La porosité des roches est un facteur important : plus une roche est poreuse, plus la concentration en pétrole est élevée. La profondeur des gisements varie normalement entre 500 et 3500 m, le gros des réserves se situant à une profondeur allant de 800 à 2500 m.

Recherche des gisements. L'exploration pétrolière vise à découvrir et à estimer les réserves de pétrole et de gaz, ainsi qu'à préparer le gisement à l'exploitation. Elle comporte deux étapes. Lors de la *prospection préliminaire* on procède au levé géologique, aéromagnétique et gravimétrique du terrain, à l'étude géochimique des roches et des eaux, à l'établissement de différentes cartes. Ensuite vient le tour des *sondages d'exploration*. Cette première étape fournit une estimation préliminaire des réserves contenues dans le gisement découvert. Il s'agit ensuite de délimiter le champ, de déterminer la puissance des couches, ainsi que leur saturation en pétrole et en gaz. Après cette seconde étape on calcule les réserves exploitables, et l'on élabore les consignes de la mise en exploitation.

Méthodes de production. Forage. Primitivement le pétrole avait été recueilli à la surface des pièces d'eau découvertes ou en retirant des puits du sable ou du calcaire imprégnés de pétrole. Ce fut le cas, avant notre ère, en Médie, en Babylonie et en Syrie. En 1825, les 120 puits d'huile de la ville de Bakou fournirent 4126 tonnes de pétrole.

C'est du milieu du XIXe siècle que datent les premiers forages mécaniques. Le premier trou de forage est réalisé aux Etats-Unis en 1859. En Russie, ce fut vers 1864, dans le bassin du Kouban'.

Suivant l'action de l'outil de forage qui désagrège la roche, on distingue le *sondage par battage* et le *sondage rotary* (*par rotation*).

Dans le battage la roche est détruite par les coups d'un *trépan spécial* (*« outil batteur »*) qui descend et remonte sous l'action d'un treuil mécanique. Les détritus rocheux sont évacués de temps en temps au moyen du puisoir qui est un cylindre creux en acier, muni d'une anse sur laquelle on fixe une corde ou une tige et, dans sa partie inférieure, d'un clapet.

Lors du sondage rotary la roche est forée par un *trépan rotatif*. Selon l'effet exercé sur la roche, il y a les trépans à casser ou à couper, ainsi que les trépans à molettes (à cônes) qui agissent par écrasement. Pour les roches dures on utilise surtout les trépans tricônes.

Les puits de production sont réalisés à l'aide d'installations de forage fixe équipées d'engins lourds. D'abord on introduit dans le trou une seule tige de forage sur laquelle on visse d'autres tiges au fur et à mesure que le trou s'approfondit. Chaque tige mesure de 6 à 10 m de longueur. La roche détruite est évacuée avec la boue de forage qui circule à l'intérieur du trou.

Ce type de forage présente le défaut d'avoir à faire tourner tout le train de tiges avec le trépan. Lorsqu'on atteint les profondeurs de l'ordre de 2500 à 3000 m, seule une petite fraction de l'énergie dépensée est utilisée pour le forage et l'approfondissement du trou, alors que le gros de l'énergie est inutilement perdu.

Il existe une méthode plus efficace qui utilise les moteurs au fond. Le train de tiges demeure immobile et le trépan seul est mis en rotation par un moteur électrique ou une turbine de forage actionnée par le flux de la boue injectée dans le train de tiges. Le moteur électrique ou la turbine sont installés au fond du trou, juste au-dessus du trépan.

Procédés d'extraction. Pour extraire le pétrole d'un puits, on dispose de trois procédés: *par éruption*, *par compression* (le gas-lift) ou *par pompage*.

Dans le premier cas, le pétrole remonte vers la surface sous la pression de l'énergie de gisement. L'éruption libre s'accompagne de pertes de pétrole et de gaz associé, elle peut être à l'origine d'un incendie ou provoquer la destruction du puits par accident. Pour parer à ces éventualités, avant de mettre en exploitation un puits qui peut entrer en éruption on l'équipe d'un « tubing » muni d'une tête de colonne haute pression. Le tubing et la tête limitent l'écoulement du pétrole. L'extraction par éruption prédomine pendant la première étape de l'exploition d'un puits. C'est le procédé le moins cher qui se contente d'une faible quantité d'énergie « extérieure ».

Avec le temps la pression de couche baisse, et le pétrole ne peut plus atteindre la surface. C'est alors que l'on substitue le gas-lift à l'écoulement spontané. On introduit dans le puits deux trains de tiges concentriques (l'un dans l'autre) et on insuffle dans l'espace entre les deux colonnes du gaz hydrocarbure qui, en se mélangeant au pétrole, l'aide à remonter à la surface.

La couche s'épuise et la pression du pétrole peut devenir faible à tel point que le gas-lift s'avère inefficace: on dépense beaucoup de gaz pour extraire trop peu de pétrole. On procède alors au pompage, méthode proposée en 1865 par l'ingénieur russe Ivanitski. On utilise à cet effet des pompes à tige ou des pompes centrifuges immergées.

Lorsque le pétrole est extrait par des pompes à tige (fig. 1.1), on descend au fond du puits un train de tiges avec, à l'intérieur, un cylindre avec le clapet d'aspiration *1*. A l'intérieur du cylindre se déplace un piston plongeur muni du clapet de refoulement *2*. Quand

le plongeur remonte, le clapet de refoulement se ferme sous la pression du liquide qui remplit les tiges, alors que le clapet d'aspiration est ouvert. Quand le plongeur descend, le clapet d'aspiration se ferme et celui de refoulement s'ouvre. Le liquide qui se trouve dans le cylindre monte au-dessus du plongeur. En remontant progressivement, le pétrole atteint la surface. Le va-et-vient du plongeur est assuré par le balancier *6* du chevalet de pompage, relié au plongeur par un système de tiges de pompage en acier. Le débit d'une pompe profonde à tige atteint 500 m³ par jour pour les puits de 200 à 400 m et seulement 20 m³ pour un puits de 3200 m.

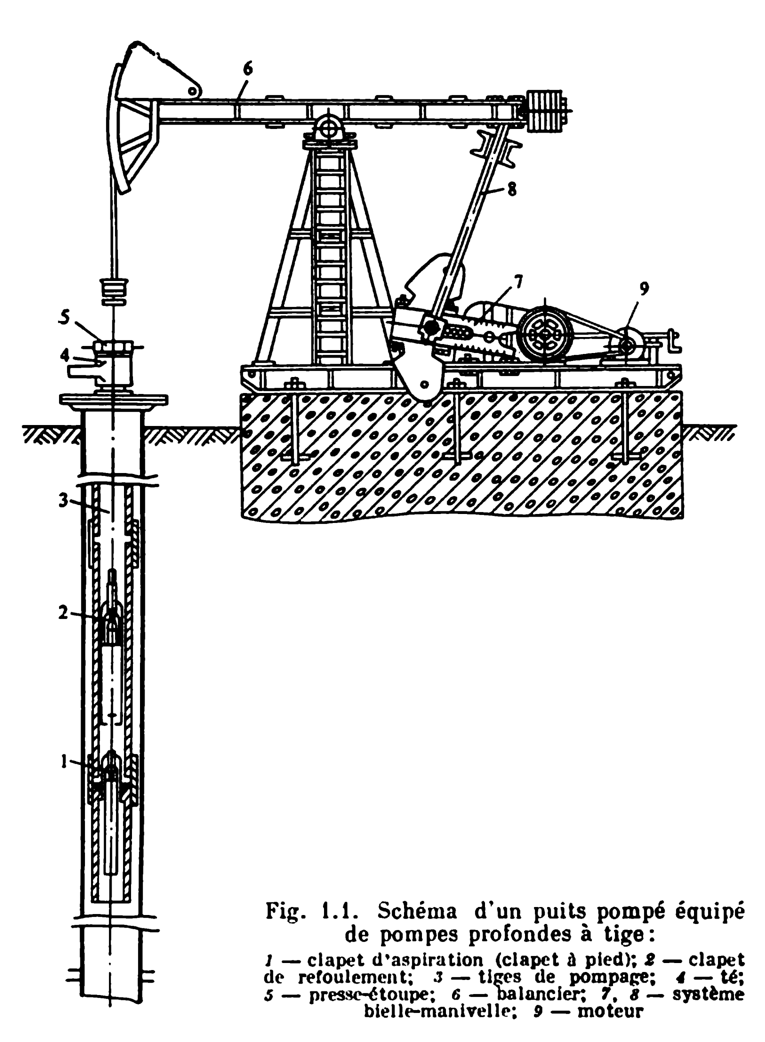


Fig. 1.1. Schéma d'un puits pompé équipé de pompes profondes à tige:
1 — clapet d'aspiration (clapet à pied); *2* — clapet de refoulement; *3* — tiges de pompage; *4* — té; *5* — presse-étoupe; *6* — balancier; *7*, *8* — système bielle-manivelle; *9* — moteur

Ces dernières années, se sont propagées les pompes centrifuges immergées sans tige que l'on descend au fond avec les tiges de forage. L'arbre de la pompe (fig. 1.2) est rigidement raccordé à l'arbre du moteur électrique immergé alimenté par un câble fixé le long du train de tiges.

En U.R.S.S. les puits de production sont exploités à 69 % à l'aide de pompes à tige, à 15 % par éruption, à 12 % au moyen de pompes immergées et à 4 % par gas-lift. Aux Etats-Unis moins de 8 % des puits sont exploités par éruption. Par contre, ce procédé est de loin prédominant dans les pays du Proche-Orient.

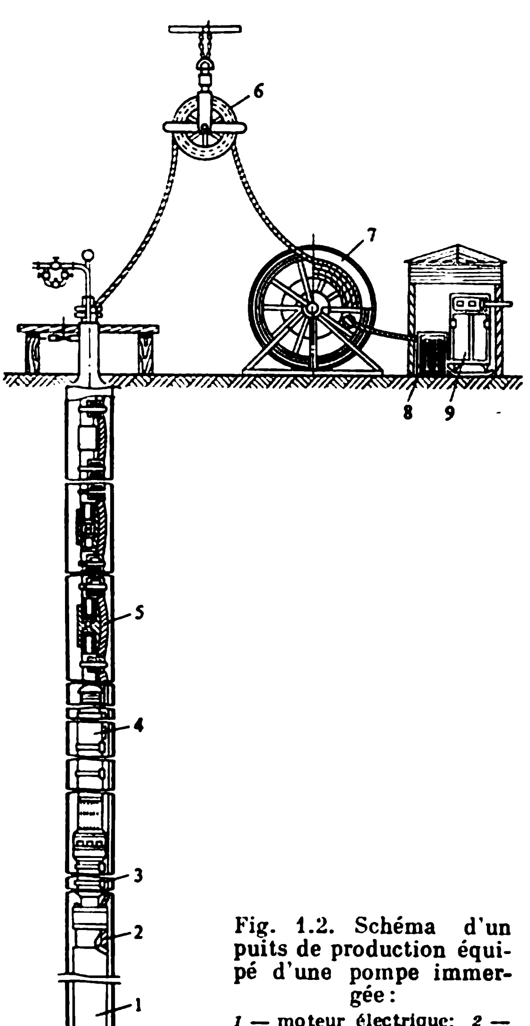


Fig. 1.2. Schéma d'un puits de production équipé d'une pompe immergée:

1 — moteur électrique; *2* — protecteur; *3* — filtre à tamis; *4* — pompe immergée; *5* — câble; *6* — galet conducteur; *7* — tambour à câble; *8* — transformateur; *9* — poste de commande

Suivant les conditions géologiques naturelles de gisement il existe plusieurs « régimes » ou « drainages » différents: *hydraulique* (*water drive*), *d'expansion*, *d'expansion du gaz cap*, etc. C'est le régime hydraulique qui assure les meilleures conditions d'extraction: l'eau exerce sa pression sur le gisement et se substitue au pétrole au fur et à mesure que celui-là est extrait. Actuellement, ce régime est créé de façon artificielle par injection d'eau sous pression à la base du gisement, permettant ainsi de récupérer un plus grand taux de pétrole.

On distingue l'*injection d'eau périphérique* et *centrale*. Lors de l'injection périphérique on encercle de sondages d'injection tout le

gisement (de dimensions relativement faibles). L'injection centrale employée pour les gisements de grande superficie, prévoit que le champ soit départagé par les sondages d'injection en plusieurs zones avec, à l'intérieur de chacune, 5 à 7 rangées de puits de production. En Union Soviétique, il y a en moyenne un sondage d'injection par 7 puits d'exploitation.

Si la pression du gisement n'est pas maintenue par des moyens artificiels, on ne peut extraire du sous-sol plus de 30 à 35 % du pétrole contenu dans le gisement. L'injection d'eau périphérique permet d'atteindre les taux de l'ordre de 45 à 50 %. Elever encore plus le taux de récupération est devenu aujourd'hui un problème très important.

On utilise à cet effet les procédés (dits « de récupération tertiaire ») de deux types : 1° *procédés thermiques* et 2° *injection d'agents dissolvants miscibles au pétrole.*

Les procédés thermiques consistent à chauffer la zone voisine du fond du puits au moyen de réchauffeurs spéciaux, par injection d'eau ou de gaz chauds ou par combustion souterraine. Comme agents dissolvants on utilise le propane liquide, des alcools supérieurs ou du gaz hydrocarbure aliphatique. L'injection d'acide sulfurique et d'agents tensio-actifs s'avère particulièrement efficace.

Collecte et préparation au transport. L'huile venant du sous-sol à la surface renferme du gaz associé (50 à 100 m^3/t), de l'eau (200 à 300 kg/t), des sels minéraux (10 à 15 kg/t), des impuretés mécaniques. Ce mélange est envoyé par tubes de conduite vers une batterie de réservoirs qui dessert 10 à 25 puits (jusqu'à 80 puits dans les champs de la Sibérie occidentale). Là on mesure la quantité de pétrole, sa teneur en eau et en gaz. Puis le pétrole est conduit vers le centre de production, d'où il va dans les installations de préparation au transport.

Les systèmes de collecte et de transport du pétrole à l'intérieur d'un chantier de production diffèrent les uns des autres par les conditions du déplacement du pétrole et du gaz, ainsi que par le schéma de dégazage du pétrole. Le plus vieux système est celui par écoulement libre, où le pétrole se déplace du fait que la tête de puits est placée plus haut que la batterie de réservoirs. Le gaz (fig. 1.3, *a*) est séparé dans la trappe verticale *S*-1, s'en allant ensuite à travers des collecteurs vers l'usine de traitement de gaz. Le pétrole et l'eau, accumulés dans le réservoir de jauge *R*-1, passent, grâce à la différence de niveaux, dans les réservoirs du centre de production. Le système par écoulement libre est simple, mais il ne permet pas de récupérer la totalité du gaz. Le pétrole renferme, après séparation, 40 à 50 % du gaz associé qui, pénétrant avec la phase liquide dans les réservoirs de collecte, s'évapore pour une large part vers l'atmosphère. Les pertes de gaz et de fractions légères dues à l'évaporation atteignent 3 % de la production du pétrole.

Les différents systèmes d'écoulement forcé avec séparation à étages multiples présentent un rendement plus élevé (fig. 1.3, *b*). Le pétrole passe à travers les batteries de réservoirs dans l'installation de production sous l'action de sa propre pression exercée sur la tête de puits. La séparation de gaz se fait en plusieurs étapes: d'abord juste après la batterie dans le séparateur *S*-1 (premier étage), ensuite au niveau du centre de production (étages 2 et 3). Le gaz sortant des séparateurs de premier étage est utilisé pour le chauffage des immeubles d'habitation, des locaux de production, etc. Le gaz sortant des séparateurs de second et de troisième étage est pompé vers l'usine de traitement de gaz. Le pétrole dégazé va dans les installations de déshydratation et de dessalage du chantier de production. La teneur en eau tombe jusqu'à 0,2-0,8 % et la quantité de sels jusqu'à 80-1000 mg/l. L'eau séparée qui contient des sels est épurée et renvoyée dans la couche.

Même après cette séparation à étages multiples le pétrole garde une proportion non négligeable d'hydrocarbures en C_1-C_4 qui peuvent

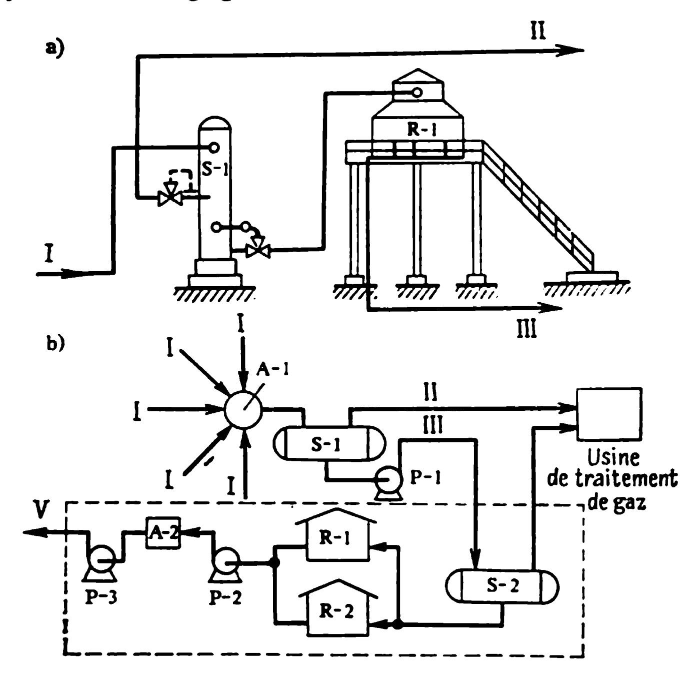


Fig. 1.3. Schémas d'une collecte par écoulement libre (*a*) et d'une collecte par écoulement forcé (*b*) dans une pétrolerie:

I — pétrole venant du puits; *II* — gaz envoyé à l'usine de traitement; *III* — pétrole envoyé dans les réservoirs; *IV* — pétrole expédié;
S-1, *S*-2 — séparateurs; *R*-1, *R*-2 — réservoirs; *A*-1 — installation automatique de comptage; *A*-2 — installation automatique d'expédition du pétrole marchand; *P*-1, *P*-2, *P*-3 — pompes

être perdus lors des pompages de réservoir en réservoir, pendant le stockage ou le transport. Afin d'éviter ces pertes et d'écarter le risque de pollution de l'atmosphère par les gaz et les fractions légères, on procède souvent à la stabilisation du pétrole dans les colonnes de rectification. Le pétrole stabilisé contient au maximum 1 % d'hydrocarbures en C_1-C_4, tandis que ce taux s'élève à 2-3 % dans le pétrole non stabilisé. Après déshydratation et dessalage, le pétrole est transporté par pipeline ou par chemin de fer aux raffineries.

Production des gaz naturels. Il existe des gisements où les gaz combustibles ne sont pas accompagnés d'autres minéraux utiles. Il y a aussi des gisements de pétrole à gaz dissous ou à gaz cap (où les hydrocarbures gazeux se trouvent au-dessous du gisement de pétrole). Enfin, il y a des gisements de gaz à condensat, dont les gaz sont riches en hydrocarbures liquides. La production des gaz consiste à les extraire du sous-sol, les collecter et déterminer leur quantité, enfin à les préparer à l'expédition.

Ainsi que le pétrole, le gaz est extrait du sous-sol par un réseau de forages. Le gaz y étant contenu sous pression, son extraction se fait habituellement par éruption. Il suffit d'ouvrir le puits foré dans la couche gazifère pour que le gaz parvienne à la surface. Si l'on le laisse s'écouler librement, l'énergie du gisement est en partie gaspillée, le puits risque une destruction. C'est pourquoi on équipe les puits d'une tête d'éruption (striction locale) en limitant ainsi l'écoulement du gaz. Un gisement est exploité 15 à 20 ans, le taux de récupération atteignant 80 à 90 %.

1.3. Etapes de développement de l'industrie pétrolière

Naissance de l'industrie du raffinage. Le pétrole est utilisé à différents titres depuis plus de deux millénaires: art militaire, médecine (comme remède contre les maladies cutanées). Plus tard, on l'employa comme combustible et pour l'éclairage. Comme on versait dans les lampes de l'huile brute, c'est le pétrole léger de couleur claire qui passait pour être le meilleur. Avec le temps, les pétroles légers vinrent à manquer et on se vit forcé de procéder à une distillation primitive de bruts plus lourds pour obtenir de l'huile d'éclairage.

C'est au cours du XVIIIe siècle que le pétrole acquiert une valeur industrielle. En Russie, la première raffinerie fut construite en 1745 sur l'Oukhta. En 1821-1823, les frères Doubinine créent une première distillerie industrielle aux alentours de la ville de Mozdok (Caucase Nord). Aux Etats-Unis, la première distillerie apparaît en 1860 à Titusville (Pennsylvanie).

Le principal appareil de ces installations était un alambic à action discontinue, et l'unique produit fabriqué était l'huile lam-

pante. On brûlait le distillat léger (essence) et le résidu lourd (fuel), ne pouvant leur trouver aucune application.

Vers le milieu des années 1880, les alambics discontinus sont remplacés par des batteries d'alambics fonctionnant en continu. Elles furent créées par les ingénieurs russes Intchik, Choukhov et Eline.

Le brûleur à pétrole, inventé en 1876, permet d'utiliser le fuel dans les chaudières à vapeur. La même année, le grand savant russe Mendéléev découvre comment transformer le fuel en huiles de graissage. Peu à peu les huiles de pétrole commencent à se substituer aux lubrifiants d'origine végétale et animale. La Russie, les Etats-Unis et quelques autres pays construisent des usines d'huiles de graissage à base de pétrole.

En 1890, Choukhov et Gavrilov brevètent une installation de distillation continue de type tubulaire qui se compose d'un serpentin chauffant à feu, d'un évaporateur, d'une colonne de rectification et d'un échangeur de chaleur. Peu de temps après, les installations continues se répandent dans le monde entier. Aux Etats-Unis, la première raffinerie tubulaire a été construite en 1911. Les installations modernes de distillation atmosphérique fonctionnent selon à peu près le même principe que ces anciennes installations tubulaires.

Etapes de développement des procédés de transformation de pétrole au cours de la première moitié du XXe siècle. Dès le début du XXe siècle, avec l'avènement du moteur à explosion, l'essence devient le produit pétrolier le plus précieux. La demande accrue sur l'essence détermine la construction de nouvelles raffineries, ainsi que la mise au point de procédés permettant une extraction plus poussée des fractions essence.

Entre 1900 et 1925, on crée des procédés de production de gazoline par compression des gaz associés au pétrole et on étudie les principes de la production d'essence par *craquage thermique* des fractions lourdes. En 1913, aux Etats-Unis on met en service la première installation de craquage thermique sous pression des fractions gas-oil. Au cours des années suivantes, le perfectionnement des procédés de craquage thermique consista à élargir la gamme de matières premières utilisées et à améliorer les schémas technologiques de la production.

Les années 1920-1930 se caractérisent par une étude théorique et pratique intense de nouveaux procédés de transformation. On élevait le taux de compression dans les moteurs d'auto : cela demandait une essence plus indétonante. Les procédés de *craquage catalytique* des distillats moyens, d'*alcoylation des hydrocarbures non saturés* par l'isobutane, de *polymérisation des alcènes* en C_3-C_4, mis au point à l'époque, visaient l'obtention d'essence à indice d'octane élevé.

Développement de l'industrie du raffinage en Russie et en Union Soviétique entre 1900 et 1945. La Russie d'avant la révolution

traitait le pétrole selon une technologie primitive dans un certain nombre de raffineries, dont la plupart appartenaient à des capitalistes étrangers. On disposait d'environ 60 usines de faible puissance à Bakou, Grozny et quelques autres villes.

Notre industrie pétrolière renaît après la Grande Révolution Socialiste d'Octobre. Nationalisée en 1918, l'industrie pétrolière de l'U.R.S.S. subit un rééquipement technique. Dans les années trente, on met en service de nouvelles raffineries à Oufa, Ichimbaï, Syzran', Kouïbychev. La construction de ces usines était liée aussi bien à la mise en valeur de nouveaux gisements de pétrole de l'Oural et de la Volga qu'à une nouvelle politique d'implantation des raffineries. Selon cette conception, les raffineries devaient se trouver dans les régions de consommation massive. Il est plus économique de transporter le brut — par pipelines ou chemin de fer — que distribuer les produits finis aux consommateurs éloignés.

Vers 1940, le volume de pétrole traité annuellement en U.R.S.S. était plus de 3 fois celui de 1913. Pendant la Seconde guerre mondiale plusieurs raffineries soviétiques furent évacuées à l'Est et de là, fonctionnant dans des conditions extrêmement difficiles, ravitaillaient front et arrière en combustibles et lubrifiants.

Industrie du raffinage soviétique et mondiale dans les années 1945-1982. Pendant la période d'après-guerre, le raffinage du pétrole connaît, dans le monde entier, un développement accéléré. Voici les données qui caractérisent l'évolution des volumes traités dans les plus grands pays (en millions de tonnes):

	1960	1970	1975
Etats-Unis	399,2	535,6	613,1
Japon	27,5	167,5	219,8
France	33,3	100,4	110,0
Italie	30,7	116,4	95,2
Grande-Bretagne	43,7	100,9	93,8
R.F.A.	27,8	106,4	92,9
Canada	37,9	58,3	83,5
Pays-Bas	18,7	61,2	57,6
Venezuela	47,0	64,1	43,1
Brésil	9,0	25,3	43,0
Espagne	4,0	32,4	42,9
Mexique	13,6	24,1	33,5

En Union Soviétique, les volumes de raffinage augmentent également d'année en année. Sa capacité de raffinage assure à notre pays la deuxième place parmi les pays du monde. Après la guerre, non seulement on remet très vite sur pied les raffineries détruites, mais on en construit des nouvelles. On crée quelques usines dans les régions ouest et nord-ouest du pays (Novopolotsk et Mozyr' en Biélorussie, Krementchoug en Ukraine, Kirichi dans la région de

Léningrad), au Centre et à l'Est (Oufa, Omsk, Riazan', Gorki). Le niveau d'avant-guerre est retrouvé déjà en 1949.

Une grande réalisation scientifique et technique des années cinquante-soixante est la mise au point, en U.R.S.S., d'un schéma technologique complexe pour la transformation des pétroles sulfureux, résineux et paraffineux de la région ouralo-volgienne afin de pouvoir en tirer des combustibles moteur, des huiles de graissage et des matières premières de la synthèse pétrochimique d'une très bonne qualité.

La mise en œuvre des procédés de *reformage catalytique* et d'*hydroraffinage* a beaucoup contribué à améliorer la qualité des produits pétroliers. Le procédé de reformage catalytique, dont les principes théoriques furent élaborés par les savants soviétiques Zélinski, Moldavski, Kazanski et autres, permet de transformer les essences directes à bas indice d'octane en des essences ayant un indice d'octane research de 95 et plus. Au cours de ces derniers 20 à 25 ans, des installations de reformage catalytique ont été élevées pratiquement dans toutes les raffineries soviétiques et étrangères.

L'hydrogène, sous-produit du reformage catalytique, est utilisé pour une épuration efficace des diesel-oils, des carburéacteurs et des lampants, ainsi que d'autres coupes trop riches en composés sulfurés. Les installations d'hydroraffinage qui réduisent très considérablement (5 à 7 fois) la teneur en soufre, sont construites partout où on a à traiter du pétrole sulfureux.

Les procédés de reformage catalytique, de craquage catalytique et de raffinage hydrogénant sont continuellement perfectionnés. L'application des nouveaux catalyseurs polymétalliques de reformage, additionnés de rhénium, iridium et d'autres métaux nobles, donne la possibilité d'assurer un rendement en essence de l'ordre de 88-90 % au lieu de 82 %, tout en améliorant de 2-4 unités son indice d'octane. L'utilisation des catalyseurs à zéolites dans le craquage catalytique élève le rendement en essence de 50 % et réduit la formation de carbone.

A côté de ces modifications profondes dans les procédés de production des combustibles, on a considérablement perfectionné la technologie des huiles lubrifiantes. L'industrie utilise les *procédés de désasphaltage*, *de déparaffinage*, *de raffinage sélectif* et *hydrogénant* qui ont remplacé les procédés périmés et polluants de raffinage acide et alcalin. L'emploi de ces nouveaux procédés permet de fabriquer des huiles de base de bonne qualité à partir de matières premières très diverses.

Dans le domaine des huiles de graissage on aura prochainement à résoudre toute une série de problèmes techniques importants: production de lubrifiants peu visqueux à basses températures, plus grande diversité des matières premières, meilleur indice de viscosité des huiles de base. Afin d'assurer une haute qualité des huiles et

une bonne efficacité de leur utilisation, il est nécessaire d'ajouter aux huiles de base des dopes appelés à renforcer leurs propriétés anticorrosives, antioxydantes, détergentes et autres. L'industrie pétrolière devra produire plus de dopes aussi importants que ceux à sulfonates, à succinimides, à phosphore, etc.

Le fait de passer à la construction de grosses installations et d'installations combinées constitue une étape importante dans l'évolution du raffinage soviétique et mondial. En Union Soviétique, dès 1967, on construit, à la place des unités de distillation atmosphérique d'une puissance de 1-2 millions de tonnes, des installations combinées de dessalage-distillation primaire-distillation secondaire produisant 6 à 8 millions de tonnes par an. Les unités de reformage catalytique de 300 000 t/an sont remplacées par des unités qui traitent 600 000 à 1000 000 t/an.

Pendant 10 à 15 dernières années, plusieurs raffineries soviétiques ont été équipées de systèmes combinés de transformation du pétrole ГК-3 et ЛК-6у. Le premier se compose d'installations de distillation atmosphérique et sous vide, de craquage thermique et catalytique, de fractionnement des gaz. Le second réunit les procédés de dessalage, de distillation atmosphérique, de reformage catalytique, d'hydroraffinage du kérosène et du diesel-oil, de séparation des gaz. Une usine composée de deux systèmes ЛК-6у demande, par rapport à la raffinerie de la même puissance, mais à procédés séparés, 2,6 fois moins de métal et permet d'économiser 24 % des investissements.

La tendance à construire de grosses unités combinées prédomine également dans d'autres pays. Au cours de la dernière décennie d'importants systèmes de transformation combinée ont été mis en service dans plusieurs usines du Japon, de Grande-Bretagne, de France, de R.F.A.

La réduction des ressources de pétrole rend particulièrement actuel le problème de leur utilisation plus efficace, de limitation de leur consommation en tant que combustibles pour chaudière. Une possibilité réelle d'améliorer le rendement en produits blancs précieux est offerte par quelques récentes réalisations scientifiques et techniques dans le domaine de la transformation catalytique du fuel et de ses fractions. Mais une telle transformation poussée du fuel en fractions légères n'est possible que si l'on a assuré un bon prétraitement de la matière première afin d'en éliminer les substances qui désactivent les catalyseurs (métaux, asphaltènes, soufre) et que si l'on dispose d'appareils appropriés, pouvant fonctionner dans les conditions de pressions et températures élevées, en milieu d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène.

Depuis 20 à 25 ans, on assiste à une utilisation de plus en plus large du pétrole et du gaz en qualité de matière première de diverses synthèses organiques. Aujourd'hui, la pétrochimie soviétique utilise

7-8 % du pétrole et du gaz produits dans notre pays. Ce taux est de 7 % aux Etats-Unis.

L'industrie pétrochimique se développe beaucoup plus rapidement que les autres industries: cela est vrai aussi bien pour l'U.R.S.S. que pour le monde entier. De 1960 à 1980, la production des principaux produits pétrochimiques s'est vue multipliée par 3,5 à 8 en Union Soviétique (pour les Etats-Unis cet indice a été de 150-600 %).

L'industrie pétrochimique utilise beaucoup de matières premières d'origine pétrolière pour fabriquer acides gras synthétiques, alcools de synthèse, polyoléfines, caoutchouc synthétique, fibres artificielles. L'emploi de cette matière première permet de ne plus utiliser à des fins industriels des quantités considérables d'aliments (blé, pommes de terre, graisses). Dans la production d'articles techniques en caoutchouc et de caoutchoucs synthétiques, le taux des matières premières pétrochimiques s'approche de 100 %.

La pétrochimie poursuivra sa progression au cours des années à venir. Les oléfines inférieures seront fabriquées à partir d'une autre matière de départ (hydrocarbures liquides, des essences aux gas-oils). L'acétaldéhyde ne sera plus produit à partir d'acétylène et d'éthanol, mais par oxydation directe de l'éthylène. On utilisera de préférence le procédé au cumène pour fabriquer phénol et acétone et les procédés oxo (et non les méthodes basées sur la transformation de l'acétaldéhyde) pour obtenir alcools butyliques et éthyl-2 hexanol.

Les chercheurs-pétrochimistes devront améliorer la sélectivité de certains procédés qui, aujourd'hui, n'excède pas parfois 35-70 % (fabrication d'oxyde d'éthylène, de phénol, d'isoprène, d'acides gras). Cette mauvaise sélectivité conduit à des pertes supplémentaires de matières premières, de catalyseurs et de réactifs.

Références

Бурштар М. С., Львов М. С. География и геология нефти и газа СССР и зарубежных стран (Géographie et géologie du pétrole et du gaz en U.R.S.S. et à l'étranger). М., Недра, 1979.

Лисичкин С. М. Энергетические ресурсы и нефтегазовая промышленность мира (Ressources énergétiques et industrie du pétrole et du gaz dans le monde). М., Недра, 1974.

Лутошкин Г. С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды (Collecte et préparation du pétrole, du gaz et de l'eau). М., Недра, 1979.

Оруджев С. А. Газовая промышленность СССР (Industrie du gaz en U.R.S.S.). М., Недра, 1976.

Почекутова Е. А. Мировые ресурсы нефти (Ressources mondiales de pétrole). М., Недра, 1970.

Рудин М. Г., Драбкин А. Е. Краткий справочник нефтепереработчика (Aide-mémoire sommaire de raffineur). Л., Химия, 1980.

Справочник нефтехимика (Aide-mémoire de pétrochimiste). 1. Л., Химия, 1978.

Федоров В. С. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность СССР в десятой пятилетке (Industrie du raffinage et industrie pétrochimique de l'U.R.S.S. dans le dixième quinquennat). М., Химия, 1981.

CHAPITRE 2

CLASSIFICATION DES PÉTROLES

2.1. Classifications scientifiques

Les pétroles de gisements et même de puits présentent des différences quant à leurs propriétés physiques et chimiques. On sait que ce sont justement ces caractéristiques qui prédéterminent l'orientation de la transformation d'un pétrole et qui décident essentiellement de la qualité des produits finis. Le choix de la transformation optimale d'un pétrole donné peut être guidé, dans une certaine mesure, par la classification des pétroles reflétant leur nature chimique.

Connaissant les particularités d'une classe de pétrole, on détermine s'il est possible, par exemple, de remplacer la matière première d'un procédé industriel quelconque par un autre brut.

Il existe un grand nombre de classifications chimiques, génétiques, industrielles et commerciales. A l'époque où l'industrie pétrolière n'était qu'à ses débuts, l'indice déterminant pour la qualité d'un pétrole était sa *densité*. Les pétroles étaient divisés en *légers* ($\rho_{15}^{15} < 0{,}828$), *plus lourds* ($\rho_{15}^{15} = 0{,}828$ à $0{,}884$) et *lourds* ($\rho_{15}^{15} > > 0{,}884$). Les bruts légers renferment une proportion plus élevée de fractions essence, relativement peu de résines et de soufre. Ils servent à fabriquer les huiles de graissage de haute qualité. Les bruts lourds contiennent plus de résines; pour en obtenir les lubrifiants, une épuration spéciale s'impose: traitement par dissolvants sélectifs, adsorbants et ainsi de suite. Mais les bruts lourds sont la meilleure source des bitumes. La classification basée sur la densité est toute conventionnelle: dans nombre de cas les corrélations mentionnées ne se vérifient pas.

Une caractérisation plus précise des pétroles est fournie par la « classification chimique » de l'US Bureau of Mines. Elle part de la corrélation entre la densité et la nature des hydrocarbures qui composent les pétroles. On examine la fraction distillant sous pression atmosphérique entre 250 et 275 °C (fraction caractéristique de la partie légère du pétrole) et la fraction distillant sous pression résiduelle de 5,3 kPa entre 275 et 300 °C (fraction caractéristique de la partie lourde du pétrole). Une fois déterminée la densité des deux fractions caractéristiques, on range les parties légère et lourde dans

une des trois classes définies pour les pétroles des différents types (*Tableau 2.1*). Puis, en partant des données sur les fractions caracté-

Tableau 2.1

Normes pour la classification des pétroles de l'US Bureau of Mines

Fractions	Densité des fractions pétrolières		
	Base paraffinique	Base mixte	Base naphténique
250 à 275 °C (sous pression atmosphérique)	< 0,8251	0,8251-0,8597	> 0,8597
275 à 300 °C (sous 5,3 kPa)	< 0,8762	0,8762-0,9334	> 0,9334

ristiques, on choisit pour le pétrole une des sept classes (*Tableau 2.2*) L'inconvénient de cette classification consiste à donner des limites plutôt conventionnelles des fractions caractéristiques; en outre, les désignations des classes reflètent mal la composition réelle des pétroles.

Tableau 2.2

Classification chimique des pétroles proposée par l'US Bureau of Mines

n°	Base (classe) du pétrole	Base de la partie légère	Base de la partie lourde
1	paraffinique	paraffinique	paraffinique
2	paraffinique-mixte	paraffinique	mixte
3	mixte-paraffinique	mixte	paraffinique
4	mixte	mixte	mixte
5	mixte-naphténique	mixte	naphténique
6	naphténique-mixte	naphténique	mixte
7	naphténique	naphténique	naphténique

Une classification originale qui tient compte de la composition chimique des pétroles est proposée par l'Institut de recherches pétrolières de Grozny (GrozNII). A la base de cette classification est la teneur prépondérante du pétrole en une ou plusieurs classes d'hydrocarbures. On distingue les pétroles paraffiniques, paraffino-naphténiques, naphténiques, paraffino-naphténo-aromatiques, naphténo-aromatiques et aromatiques.

Toutes les fractions des bruts paraffiniques sont caractérisées par une forte teneur en alcanes : plus de 50 % dans les fractions essence, plus de 20 % dans les fractions huiles. Les pétroles paraffiniques types sont les bruts de Manguychlak. Dans les pétroles paraffino-

naphténiques on trouve, à côté d'alcanes, des quantités considérables de cycloalcanes, alors que les arènes y sont rares. De même que les bruts purement paraffiniques, les pétroles de ce type contiennent peu de résines et d'asphaltènes. Les pétroles des plus vastes champs du bassin ouralo-volgien et de Sibérie occidentale sont du type paraffino-naphténique. Dans les pétroles naphténiques un pourcentage élevé de cycloalcanes (parfois plus de 60 %) est caractéristique de toutes les fractions. Les alcanes y sont peu nombreux, la quantité de résines et d'asphaltènes est également réduite. Ce sont les bruts de Bakou, d'Emba, de Maïkop. Les pétroles paraffino-naphténo-aromatiques renferment les hydrocarbures de ces trois catégories en proportions à peu près égales, peu de paraffine (moins de 1,5 %) et jusqu'à 10 % de résines et d'asphaltènes. Les pétroles naphténo-aromatiques se caractérisent par une forte teneur en cycloalcanes et arènes, surtout dans les fractions lourdes. Les alcanes ne sont présents, en faible quantité, que dans les coupes légères. La teneur en paraffine solide ne dépasse pas 0,3 %, celle en résines et asphaltènes atteignant 15 à 20 %. Enfin, les pétroles aromatiques sont très denses. Toutes leurs fractions sont riches en arènes (certains bruts du Kazakhstan et de la Volga).

2.2. Classification technologique

En Union Soviétique, la classification technologique des pétroles (*Tableau 2.3*) est en vigueur depuis 1967. Les pétroles sont subdivisés en *classes*: selon la teneur en soufre du brut, de l'essence, du carburéacteur et de l'huile diesel; en *types*: selon le rendement en fractions distillant au-dessous de 350 °C; en *groupes*: suivant leur teneur potentielle en huiles de base; en *sous-groupes*: selon l'indice de viscosité des huiles de base; en *espèces*: d'après la teneur en paraffine *.

Le *pétrole à faible teneur en soufre* (classe I) contient moins de 0,5 % de soufre (fraction essence: 0,15 %, fraction carburéacteur: 0,1 %, fraction diesel: 0,2 % au maximum). Mais, si les composés du soufre sont concentrés dans les résidus lourds, alors que les coupes de combustibles ont une teneur en soufre ne dépassant pas les limites imposées à la première classe, le brut est rangé dans la classe des pétroles à faible teneur en soufre. Au contraire, lorsque la teneur en soufre d'une ou plusieurs de ces fractions de distillation dépasse ces normes, le pétrole est considéré comme sulfureux.

Le *pétrole sulfureux* (classe II) renferme entre 0,51 et 2,0 % de soufre (essence: 0,15 %, carburéacteur: 0,25 %, diesel: 1,0 % au maximum). Si une de ces fractions contient plus de soufre, le pétrole est classé comme « à forte teneur en soufre ». Si, par contre, les

* Les pétroliers appellent *paraffines* les hydrocarbures solides contenus dans le pétrole et les produits dérivés du pétrole.

Classification technologique

Classe	Teneur en soufre, en % (masse)				Type	Taux des coupes distillant au-dessous de 350 °C, en % (massiques)
	Brut	Essence (Jusqu'à 200 °C)	Carburéacteur (120 à 240 °C)	Huile diesel (240 à 350 °C)		
I	$\leqslant 0{,}50$	$\leqslant 0{,}15$	$\leqslant 0{,}1$	$\leqslant 0{,}2$	T_1	$\geqslant 45$
II	0,51-2,0	$\leqslant 0{,}15$	$\leqslant 0{,}25$	$\leqslant 1{,}0$	T_2	30-44,9
III	$> 2{,}0$	$> 0{,}15$	$> 0{,}25$	$> 1{,}0$	T_3	< 30

combustibles de distillation tirés d'un pétrole à forte teneur en soufre n'en renferment pas plus que prévu pour la classe II, un tel pétrole, même si sa teneur en soufre est supérieure à 2,0 %, est simplement « sulfureux ».

Le *pétrole à forte teneur en soufre* (classe III) renferme plus de 2,0 % de soufre.

Il existe trois types de pétroles selon le taux des « produits blancs » distillant au-dessous de 350 °C (T_1, T_2, T_3) et quatre groupes — M_1 à M_4 — suivant la teneur totale en huiles de base (de distillation et de résidu). D'après l'indice de viscosité des huiles on distingue deux sous-groupes ($И_1$, $И_2$).

Le pétrole qui contient moins de 1,5 % de paraffine et qui donne sans déparaffinage du carburéacteur et de l'huile diesel pour hiver distillant entre 240 et 350 °C, à point de congélation ne dépassant pas —45 °C, ainsi que des huiles de graissage, est à ranger parmi les *bruts à faible teneur en paraffine* (espèce $П_1$). Pourtant, si un des produits mentionnés ne peut être obtenu sans recourir au déparaffinage, le pétrole est *paraffineux* ($П_2$).

Les pétroles $П_2$ (1,5 à 6,0 % de paraffine) donnent sans déparaffinage du carburéacteur et de l'huile diesel pour été (coupe 240 à 350 °C, point de congélation supérieur à 10 °C). Les huiles de graissage tirées de ces pétroles passent par le déparaffinage.

Les *pétroles* ($П_3$) *à forte teneur en paraffine* en renferment plus de 6 %. Dans ce cas même le diesel-oil pour été ne peut être obtenu sans déparaffinage.

Il faut savoir que si un pétrole paraffineux ne fournit le diesel-oil pour été qu'après avoir soumis la fraction correspondante au déparaf-

Tableau 2.3

des pétroles

Groupe	Teneur potentielle en huiles, en % (massiques)		Sous-groupe	Indice de viscosité des huiles de base	Espèce	Teneur en alcanes du pétrole, en % (massiques)
	Pétrole	Mazout (> 350 °C)				
M_1	> 25	> 45	$И_1$	> 85	$П_1$	⩽ 1,50
M_2	15-25	> 45				
M_3	15-25	30-45	$И_2$	40-85	$П_2$	1,51-6,0
M_4	< 15	< 30			$П_3$	> 6,0

finage, le brut sera classé $П_3$. Par contre, dans le cas où l'huile diesel est tirée sans déparaffinage d'un brut contenant plus de 6 % de paraffine, le pétrole est de l'espèce $П_2$.

Tableau 2.4

Caractéristiques de quelques pétroles soviétiques et leur désignation selon la classification technologique

Pétrole	Teneur en soufre, en % (massiques)				Taux des coupes distillant au-dessous de 350 °C, en % (massiques)	Teneur potentielle en huiles de base, en % (massiques)		Indice de viscosité	Teneur en alcanes du pétrole, en % (massiques)	Désignation du pétrole
	Pétrole	Essence	Carburéacteur	Diesel-oil		Pétrole	Mazout			
Touïmazy	1,44	0,03	0,14	0,96	53,4	15,0	32,0 *	85-88	4,1	III $T_1M_3И_1П_2$
Jirnovsk	0,29	0,10	0,13	0,18	50,8	19,3	89,0 *	93-99	5,1	I $T_1M_2И_1П_2$
Jétybaï	0,10	0,005	0,008	0,03	41,2	20,5	34,8 *	92-100	23,4	I $T_2M_2И_1П_3$
Samotlor	0,96		0,036	0,50	58,2	27,6	54,0 **	90-92	2,3	II $T_1M_2И_1П_2$
Anastassievsko-Troïtskoïé	0,22		0,061	0,088	48,3	28,2	54,8 *	40-66	1,0	I $T_1M_3И_2П_2$

* Coupe > 350 °C.
** Coupe > 300 °C.

Le *Tableau 2.4* donne à titre d'exemple les paramètres de quelques pétroles soviétiques avec leur sigle selon la classification technologique.

Références

Гуревич И. Л. Технология переработки нефти (Procédés de raffinage de pétrole). 1, M., Химия, 1972.

Наметкин С. С. Химия нефти (Chimie du pétrole). M., Изд. АН СССР, 1955.

Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г. Химия и технология нефти и газа (Chimie et technologie du pétrole et du gaz). Л., Химия, 1977.

CHAPITRE 3

ORIGINE DU PÉTROLE

L'origine du pétrole et la formation de ses gisements constituent depuis longtemps un des plus grands problèmes des sciences naturelles modernes. Outre son aspect purement théorique, ce problème présente un grand intérêt pratique permettant d'agir en connaissance de cause en recherchant de nouveaux gisements de pétrole et en estimant ses réserves commerciales et hypothétiques.

Ce problème est pour l'essentiel résolu à l'heure actuelle. Il ne s'agit plus de conjectures et hypothèses, mais d'une théorie scientifique argumentée de l'origine organique du pétrole, élaborée dans ses principaux maillons. Cependant, parmi les géologues et même chez les chimistes on trouve encore des partisans de l'hypothèse sur l'origine minérale du pétrole.

3.1. Hypothèses de l'origine minérale du pétrole

Parmi les théories prévoyant l'origine minérale (non organique) du pétrole citons l'*hypothèse cosmique* de Sokolov (1892) qui place l'apparition des hydrocarbures pétroliers à partir de carbone et d'hydrogène à l'époque de la formation de la Terre et des autres planètes du système solaire. Lorsque la Terre se consolidait, les hydrocarbures préalablement formés auraient été engloutis par le magma et, une fois le magma refroidi, auraient pénétré par des fissures et fractures dans les roches sédimentaires de l'écorce terrestre. Selon cette hypothèse, le pétrole du sous-sol de la terre serait donc un produit des transformations des hydrocarbures de l'Espace que notre planète se serait appropriés avec d'autres éléments de la matière cosmique.

L'hypothèse cosmique ne s'appuie sur aucun fait, si ce n'est pas la présence de méthane dans l'atmosphère de certaines planètes. Mais la distance est grande du méthane au pétrole avec sa constitution multiforme. D'ailleurs, il est facile de se rendre compte que l'hypothèse en question, ainsi que certaines autres théories semblables, a un caractère simpliste et spéculatif. Il devient inutile de

discuter d'une origine inaccessible pour la recherche scientifique.

La *théorie des carbures* de Mendéléïev (1877) paraissait beaucoup plus convaincante pour son temps. On sait que les hydrocarbures peuvent provenir de l'action de l'eau sur certains carbures métalliques. L'hypothèse de Mendéléïev était basée sur cette réaction. Selon son avis, la formation du pétrole se présentait comme suit. L'eau pénétrait à l'intérieur de la Terre par des fissures profondes de plusieurs dizaines de kilomètres. Les carbures métalliques du sous-sol entraient en réaction avec cette eau et donnaient naissance aux hydrocarbures.

En effet, dans des expériences on obtenait des hydrocarbures liquides à partir de carbures soumis à l'action de l'eau ou de certains acides. Ces produits avaient l'apparence et l'odeur du pétrole. On n'y identifia d'ailleurs que le méthane, l'éthylène et l'acétylène *.

Selon Mendéléïev, les hydrocarbures se seraient évaporés sous l'effet des températures élevées du sous-sol et seraient remontés en direction des plus faibles pressions de l'écorce extérieure froide de la Terre, composée de roches sédimentaires. C'est là que se seraient formés les gisements exploitables de pétrole et de gaz.

L'hypothèse de Mendéléïev appelle les objections suivantes. On sait aujourd'hui que le pétrole est formé par un nombre immense d'hydrocarbures complexes soumis à des lois particulières, impossibles à obtenir dans une réaction de l'eau sur des carbures. Il est également inutile d'évoquer la synthèse d'hydrocarbures à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène (synthèse de Fischer-Tropsch), car là il faut disposer de réactifs et de catalyseurs purs en proportions strictement équimoléculaires: de telles conditions n'existent pas dans le manteau de la Terre. De plus, il est impossible de comprendre, comment l'eau aurait pénétré des zones superficielles à faible pression dans les profondeurs où règnent des pressions élevées.

Pourtant, l'hypothèse de Mendéléïev était progressiste pour son époque. Pour la première fois, le problème de l'origine des pétroles possédait une base scientifique. Le fait que les gisements connus alors étaient pour la plupart situés au pied de chaînes de montagnes trouvait là une explication satisfaisante. Il faut aussi dire que l'auteur de l'hypothèse minérale admettait lui-même une origine organique pour les pétroles de Bakou.

Enfin, l'hypothèse de Koudriavtsev que son auteur appelait *magmatique*, est une autre version de l'origine minérale du pétrole. D'après cet auteur, le pétrole liquide est primitivement contenu (ou formé) en concentrations insignifiantes dans le magma d'où il pénètre dans les roches sédimentaires à travers des fissures et des frac-

* Moissan (1896), en décomposant par l'eau les carbures d uranium, obtint, outre les produits gazeux, des hydrocarbures liquides et même solides. On peut supposer qu'ils résultaient de la polymérisation sous rayonnement de l'éthylène et d'autres alcènes.

tures, en remplissant les grès poreux. Ni Koudriavtsev ni ses disciples n'expliquent pas, pratiquement, le mécanisme de la formation du pétrole — si l'on fait abstraction des vagues références à la synthèse d'hydrocarbures à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène selon Fischer-Tropsch ou bien à partir de radicaux libres CH· et CH_2·. Le mécanisme de la migration du pétrole hypothétique des roches magmatiques vers les roches sédimentaires n'est pas explicité non plus.

On voit donc que les hypothèses de l'origine minérale du pétrole sont en contradiction avec les données géologiques, ainsi qu'avec ce que nous savons aujourd'hui sur la composition des pétroles.

3.2. Théorie de l'origine organique par sédimentation-migration

L'idée de l'origine organique du pétrole avait été avancée pour la première fois par Lomonossov (1763). On trouve dans la littérature plusieurs hypothèses de l'origine organique qui traitent de manières différentes de la composition de la matière initiale, des conditions et de la forme de son accumulation et de sa déposition, des équilibres observés au cours de ce processus, des conditions et des facteurs de la transformation en pétrole, des facteurs et des formes de la migration de ce dernier. Ce qui est commun à toutes ces hypothèses, c'est l'idée de la nature organique de la matière de départ, de la liaison génétique de son accumulation et de sa transformation avec les roches sédimentaires: on considère que cette matière initiale s'était transformée en pétrole dans la couche sédimentaire de la Terre, lorsque les conditions faciales y étaient favorables. Tout cela a permis à Vassoévitch d'appeler la théorie de l'origine du pétrole non seulement organique, mais *organique par sédimentation-migration*.

L'argumentation de la théorie organique peut être géologique ou géochimique.

Arguments géologiques:

1° De nombreux gisements exploitables du globe terrestre sont abrités par des terrains sédimentaires. Comme exception, quelques gisements ont été trouvés dans des roches cristallines éruptives. Mais ces gisements sont toujours en contact avec des roches sédimentaires, d'où le pétrole aurait pu migrer. Ainsi, non seulement les roches sédimentaires servent d'abri au pétrole: c'est le milieu même de sa formation.

2° Il existe un rapport manifeste et direct entre les processus de formation du pétrole, de la houille et les processus d'accumulation des bitumes et de la matière organique dispersée.

3° La composition du pétrole et des asphaltes qui y sont généti-

quement liés est semblable à celle des autres combustibles fossiles d'origine organique : houille et schistes.

4° Le pétrole se formait à toutes les époques géologiques. On en trouve dans le cambrien — roches, dont l'âge dépasse 500 millions d'ans — ainsi que dans les roches tertiaires récentes (20 à 30 millions d'ans).

Arguments géochimiques :

1° On trouve dans le pétrole des substances optiquement actives d'origine biogénétique. Les mêmes substances ont été découvertes dans les bitumoïdes * des roches sédimentaires auxquelles le pétrole est lié par genèse.

2° Certains composés constituant le pétrole ont une origine biologique incontestable. On les appelle *marqueurs biologiques.* Ce sont porphyrines, alcanes de structure normale, hydrocarbures isopréñiodes et stéroïdes. Ces mêmes composés se trouvent dans les bitumoïdes de la matière organique dispersée des roches sédimentaires.

3° Outre les composés mentionnés, on a étudié les groupes d'hydrocarbures, ainsi que les hydrocarbures individuels constituant les bitumoïdes contenus dans la matière organique dispersée et dans le pétrole. L'étude de la composition individuelle des hydrocarbures en C_6-C_9 était effectuée par chromatographie gaz-liquide et par spectrométrie de masse. Les proportions et les corrélations caractéristiques des hydrocarbures individuels des bitumoïdes des roches sédimentaires se sont avérées les mêmes que dans les pétroles.

Matière organique de base du pétrole

Selon la théorie organique, le pétrole tire son origine des restes organiques, essentiellement d'organismes végétaux et animaux peuplant l'eau (*plancton*) ou le fond (*benthos*) des mers. Il est probable que les bactéries jouèrent un grand rôle dans l'accumulation des sédiments de fond. La décomposition des organismes morts est un stade inévitable de leur transformation en pétrole. Cependant, la contribution des différents constituants chimiques de ces organismes est inégale.

Ainsi, la *lignine* est essentiellement caractéristique des végétaux terrestres. On n'en trouve pratiquement pas dans les plus simples végétaux aquatiques. Elle est également peu fréquente dans les végétaux de fond (algues rouges et brunes). Sa minéralisation complète en CO_2 et H_2O n'est possible qu'en présence d'une quantité suffi-

* On appelle *bitumoïde* la partie de la matière organique dispersée dans les roches sédimentaires, que l'on peut en extraire par le chloroforme et autres solvants organiques.

sante d'oxygène. Lorsque l'oxygène manque, la lignine ne se décompose qu'en partie, donnant les acides humiques.

Les *substances humoligniques* apportées par les fleuves dans les bassins marins étaient considérées par certains auteurs comme une des sources de la substance mère du pétrole. Pourtant, des études ont montré que les substances organiques qui pénètrent dans les bassins maritimes sous forme de sédiments détritiques fins et à l'état colloïdal constituent déjà un produit suffisamment oxydé. Ce sont pour l'essentiel des acides humiques et des fragments de végétaux oxydés qui ne peuvent plus donner naissance aux hydrocarbures pétroliers. Ils ne peuvent participer à la formation de pétrole que de façon indirecte, en formant CO_2 et, plus tard, CH_4. Néanmoins, les acides humiques, mêmes les plus simples (acides fulviques), sont capables de former des complexes avec les alcanes normaux macromoléculaires et les hydrocarbures isoprénoïdes, aidant ainsi à leur transport de la terre ferme dans la mer.

Les transformations des *glucides* entrant dans la composition des organismes morts commencent déjà en milieu aqueux. Même la cellulose, polysaccharide le plus stable, subit parfois une minéralisation complète dans la couche supérieure du sédiment de fond, en présence d'air. En l'absence d'air, les diverses fermentations qui se produisent donnent H_2O, CO_2, CH_4 et H_2. Les microbes qui se nourrissent de glucides synthétisent d'autres constituants, y compris des lipides. Ces derniers peuvent être à l'origine des hydrocarbures de pétrole.

Les bactéries assimilent très facilement les *protéines*. L'hydrolyse des protéines commence immédiatement après la mort d'un organisme et conduit, en présence d'air, à une minéralisation complète donnant H_2O, CO_2, NH_3, H_2S, H_2 et CH_4. Il est possible qu'en l'absence d'air — par exemple, dans la vase de fond — les produits de la décomposition incomplète des protéines peuvent se conserver, en même temps que leurs combinaisons avec d'autres substances. Ainsi, la condensation des acides aminés sur des hydrocarbures fournit les substances qui se transforment ensuite en acides humiques, dont la constitution et la structure chimiques diffèrent de celles des acides humiques des tourbes et des houilles.

La désamination des acides aminés peut engendrer la formation d'acides gras de petit poids moléculaire donnant par décarboxylation des hydrocarbures gazeux. Si l'on tient compte du fait que le pétrole renferme aussi des composés de l'azote et du soufre, il devient évident que les protéines ne sont pas à exclure du nombre des sources du pétrole primaire.

Les *lipides* appartiennent à la catégorie des constituants de la matière vivante qui se rapprochent le plus de certains hydrocarbures pétroliers quant à leur composition chimique et structure moléculaire.

On sait que les corps gras sont des esters de glycérol et de divers acides aliphatiques. Parmi ces derniers on trouve des acides saturés et insaturés, hydroxy et cétoacides, dont la longueur de chaîne peut varier entre C_{12} et C_{20}, et dont le degré d'insaturation peut aussi être différent. Presque tous les acides gras des corps gras animaux et végétaux ont pour base une chaîne aliphatique non ramifiée. De très petites quantités de quelques acides ramifiés C_9 et C_{28} ont été isolées des bactéries et des tissus adipeux d'origine animale. Des acides β-hydroxylés macromoléculaires à longue chaîne latérale en α ont été trouvés dans certains microorganismes et champignons.

Si la composition chimique des corps gras industriels et alimentaires est assez bien connue, il n'en est pas de même pour les corps gras des algues, du zoo et du phytoplancton, des bactéries. Tout ce qu'on peut dire, c'est que, généralement, dans les matières grasses des algues marines et du zooplancton les acides insaturés prédominent de loin par rapport aux acides saturés. Le trait le plus caractéristique des lipides est la présence d'un taux considérable (jusqu'à 35 %) de matières insaponifiables, dont la quantité est d'autant plus élevée que l'organisme est plus primitif.

Les *cires*, bien que largement répandues dans la nature, ne sont que des microconstituants par rapport à la masse de la matière vivante. Leur faible solubilité dans l'eau et leur bonne résistance aux attaques chimiques et bactériennes en font de bons agents de protection qui se localisent à la surface des feuilles, des tiges, de la pelure des fruits, ainsi que sur la membrane des bactéries. Au point de vue chimique, ce sont des mélanges d'esters d'alcools monoatomiques macromoléculaires et de monoacides organiques. Les cires sont composées pour la plupart de monoalcools primaires C_{14} à C_{34} de structure normale, à nombre pair de carbones dans la molécule. Les acides gras supérieurs des cires sont également des composés monobasiques saturés à chaîne non ramifiée.

Les *stéroïdes* sont des composés cycliques, dont le squelette est constitué par des dérivés hydratés, en partie ou complètement, du cyclopentaphénanthrène-1,2. Quantitativement, les stéroïdes sont aussi des microcomposants de la matière vivante. Les stéroïdes les plus répandus sont les stérols: alcools saturés ou non, de structure annelée. Parmi les stérols on peut mentionner le cholestérol, l'ergostérol, etc.

Les *acides résineux* entrent dans la composition des produits de l'activité des plantes terrestres supérieures. Pourtant, parmi les caustobiolithes on connaît le groupe de l'ambre qui tire son origine des résines et des acides résineux.

Tout comme les cires, les stérols et les acides résineux, les *hydrocarbures* se présentent comme des microcomposants de la matière vivante. Les alcanes macromoléculaires des cires végétales et les caroténoïdes en sont les plus importants. Les caroténoïdes sont pré-

sents en assez grande quantité dans le filtrat de l'eau de mer, composé de microplancton, de coprolithes et d'autres restes organiques. Ces substances servent de source de caroténoïdes pour les microorganismes zooplanctoniques dont les cadavres fournissent les caroténoïdes aux vases organogènes et aux dépôts marins.

Les *terpènes* sont avant tout caractéristiques des végétaux terrestres. Leur présence dans les sédiments marins est peu probable.

Transformation des débris organiques

La matière organique des organismes morts du zoo et du phytoplancton, ainsi que celle des formes plus organisées, subit des transformations profondes dans l'eau et dans les vases de fond. L'activité intense des microbes s'accompagne de la destruction du substrat primaire avec formation de la biomasse bactérienne. Comme résultat, la teneur en matières protéiques diminue de 100 à 200 fois, en acides aminés libres de 10 à 20 fois, en glucides de 12 à 20 fois et en lipides de 4 à 8 fois. En même temps, se déroulent les processus de polycondensation, de polymérisation des composés insaturés et autres. Il apparaît des substances que l'on ne trouve normalement pas dans les systèmes biologiques et qui constituent la base de la partie organique du pétrole dite *kérogène*. Les acides gras, les hydroxyacides et les composés insaturés se polymérisent, les produits de leur condensation donnant des formes insolubles cyclique et alicyclique du kérogène. On assiste à l'apparition de substances qui forment la partie sapropélique du kérogène. On suppose que ce processus est conforme au mécanisme de Diels et Alder ou bien s'effectue par réticulation des hydroxyacides formés, comme l'avait suggéré Dobrianski. Une petite partie des lipides qui est la plus stable et où entrent les hydrocarbures, ne se polymérise pas: elle constitue la fraction kérogénique soluble dans les solvants organiques. En sont également les substances asphalténo-résineuses formées.

Il est établi que parallèlement à l'intensification des processus d'oxydation dans le kérogène, sa teneur en hydrogène diminue depuis 8-10 jusqu'à 3-4 % en masse et de faibles concentrations d'hydrogène sont absorbées par la roche formant un complexe organominéral. L'oxydation de la matière organique s'accompagne de sa sulfuration, parfois jusqu'à 8-10 % en masse.

A mesure que le dépôt s'enfonce (jusqu'à 100-200 m), l'activité bactérienne anaérobie (*processus diagénétiques*) s'atténue progressivement, et l'oxydation de la matière organique cesse. Ainsi s'achèvent les transformations diagénétiques des substances organiques et du dépôt en général. Le kérogène aborde le stade de *transformations catagénétiques* (physiques et chimiques) déterminées par la température et la pression du sous-sol.

Pendant la phase initiale de l'enfoncement des dépôts (1,5 à 2,0 km), lorsque les températures montent jusqu'à 50-60 °C, la structure polymère du kérogène ne subit pas de changements notables. Ses transformations se réduisent essentiellement à la décarboxylation et la déshydratation, au détachement des groupes fonctionnels périphériques, ce qui donne surtout H_2O, CO_2, NH_3, H_2S et CH_4. La teneur en hydrocarbures de la fraction bitumoïde de la matière organique augmente quelque peu. Le kérogène s'enrichit progressivement en carbone et en hydrogène, alors que la quantité d'hétéroéléments diminue. Lorsque les profondeurs de 2000 à 3500 m sont atteintes et que la température s'élève à 80-170 °C, commence une destruction active des composés de base du kérogène avec formation de grandes quantités de substances bitumineuses mobiles, leur taux allant jusqu'à 30-40 % de la masse du kérogène sapropélique initial. Les bitumoïdes formés renferment pratiquement tous les alcanes, cycloalcanes et arènes à différentes masses moléculaires, ainsi qu'une quantité considérable de composés hétérocycliques complexes et d'asphaltènes et résines. La teneur de la matière organique en constituants bitumineux augmente de plusieurs fois. Ce stade où une part importante du kérogène est détruite formant la masse prépondérante des hydrocarbures de pétrole a reçu le nom de *phase majeure de la formation du pétrole*.

Parallèlement à la genèse de la majeure partie des hydrocarbures pétroliers, ces derniers commencent à subir la désorption et entament leur migration primaire avec les gaz et les eaux depuis les sédiments argileux et argilo-carbonatés en train de se condenser vers les couches-réservoirs sableuses de bonne perméabilité. Cette migration se fait grâce à la différence de pression. Au début de la phase majeure de la formation du pétrole, la genèse des hydrocarbures est encore plus rapide que leur migration vers les roches-magasins. Voilà pourquoi on observe, au fur et à mesure que la profondeur augmente, un enrichissement considérable de la matière organique en composants bitumineux et, particulièrement, en hydrocarbures. Cependant, les roches continuant à s'enfoncer, la genèse des hydrocarbures s'atténue du fait de l'épuisement de la majeure partie du kérogène, tandis que leur migration s'accélère. Il en résulte un appauvrissement notable de la matière organique de la roche-mère en bitumoïdes et en hydrocarbures avec la croissance de la profondeur. La phase majeure de la formation du pétrole touche à sa fin.

L'enfoncement des sédiments à des profondeurs plus grandes (4000 à 6000 m) — la phase majeure étant terminée — conduit à une transformation plus poussée du kérogène qui a lieu à une température de 200 à 250 °C atteignant un stade supérieur *de carbonisation*, dit *de coke*. Le kérogène perd alors beaucoup d'hydrogène, la formation du gaz hydrocarbure s'en trouvant activée: c'est la *phase majeure de la formation des gaz*. Lorsqu'elle s'achève, le kérogène contient

déjà 85-90 % de carbone et seulement 1,5-3,0 % d'hydrogène. Par la suite, s'enfonçant toujours davantage vers les températures toujours plus élevées, le kérogène ne subit que des transformations mineures se carbonisant encore plus et ne perdant qu'une quantité insignifiante de produits gazeux. Dans les conditions de températures et de pressions élevées, la matière organique dispersée atteint, pareillement aux houilles, le stade de l'anthracite.

Migration primaire du pétrole

La *migration primaire* est un des problèmes les plus compliqués et les moins élaborés de la théorie organique de l'origine du pétrole. Il faut savoir que la teneur moyenne en matière organique des roches argilo-carbonatées est égale à 1,5-2,0 % (massiques), tandis que la part des matières bitumineuses n'atteint que des dixièmes, voire des centièmes de pour cent par rapport à la roche entière. Le mécanisme de la migration primaire doit donc être à même de mettre en mouvement ces quantités insignifiantes de composés bitumineux de la matière organique dispersée qui sont sorbées dans l'énorme masse de sédiments. Cela n'est possible que sous l'effet d'un agent dissolvant pénétrant l'épaisseur des roches et désorbant de façon sélective les bitumoïdes les plus mobiles constitués surtout par des hydrocarbures, qui seront ensuite transportés dans une zone de basse pression. Un tel agent dissolvant (désorbant) n'est pas concevable en dehors du gaz ou de l'eau. Par conséquent, la migration primaire du pétrole n'est possible qu'en solution aqueuse ou dans du gaz dissous.

On peut supposer que les hydrocarbures pétroliers sont capables de migrer avec l'eau saturée de gaz et de sels, sous forme de solutions vraies, de colloïdes micéllaires ou d'émulsions dans une large gamme de pressions et de températures.

La solubilité des bitumoïdes et des pétroles dans les gaz naturels comprimés croît rapidement le long de la série méthane-dioxyde de carbone-propane-homologues supérieurs du méthane. Celle des alcanes est la meilleure, puis suivent cycloalcanes, arènes, résines, asphaltènes.

La composition des produits extraits par les gaz d'origine organique des roches sédimentaires (en laboratoire) est analogue à celle des condensats et des fractions correspondantes des pétroles.

L'étude du bilan des produits de la transformation catagénétique de la matière organique montre que dans les conditions appropriées de pressions et de températures le dégagement de gaz hydrocarbures et autres en quantité considérable et la migration des hydrocarbures de pétrole en monophase gazeuse sont tout à fait possibles. Avec la diminution de la température et de la pression ces hydrocarbures seront séparés des gaz par condensation rétrograde.

Outre les mécanismes considérés, il existe d'autres voies et facteurs qui contribuent à la migration primaire: cémentation et consolidation des roches, recristallisation de la matière carbonatée, diffusion, forces capillaires et celles de la tension superficielle, séismes, formation d'argiles hydromicacées, etc.

Grâce à l'action simultanée de plusieurs facteurs qui emprunte une même direction, la migration d'une partie des constituants de la matière organique dispersée est non seulement possible, mais inévitable. Un de ces mécanismes peut devenir prépondérant à telle ou telle étape. Il n'y a aucune raison de croire qu'un mécanisme unique détermine la migration à toutes les profondeurs.

Il est clair qu'au cours des processus de migration primaire à l'intérieur des couches, les matières qui se déplacent subissent des modifications. De façon générale, leur différenciation s'effectue en direction de produits plus légers, à plus forte teneur en méthane, alors que la teneur en composés hétéroatomiques et leur cyclicité vont diminuant.

3.3. Formation des hydrocarbures du pétrole

Selon la théorie organique, les hydrocarbures pétroliers proviennent des différents composants de la matière organique dispersée de nature sapropélique. Ce processus avait eu lieu pendant la phase majeure de la formation du pétrole, en profondeur, à 100-200 °C, de façon thermique ou thermocatalytique sous l'effet d'argiles. Les argiles qui sont des catalyseurs aux alumosilicates naturels, stimulent les réactions de déshydratation des alcools et de décarboxylation des acides en hydrocarbures, celles d'isomérisation et de polymérisation des alcènes, de destruction et de redistribution (disproportionnation) de l'hydrogène et beaucoup d'autres. Néanmoins, l'étude des mécanismes réactionnels qui déterminent la formation des hydrocarbures du pétrole présente de grandes difficultés.

On a pu mieux comprendre ces processus en les simulant en laboratoire. Pour se rapprocher le plus possible des conditions naturelles, ces expériences ont été menées par plusieurs chercheurs, d'habitude avec les constituants lipidiques de la matière organique, sur des argiles actives et inactives entre 100 et 250 °C. La quantité de l'argile était plusieurs fois celle des réactifs.

L'analyse des données récentes montre que le pétrole, malgré la diversité de sa composition, associe toujours deux groupes de composés de même genèse. Le premier groupe est constitué par des composés qui ont hérité de la structure moléculaire de la matière organique initiale. Les transformations subies sont minimes: perte d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels ou radicaux, alors que la structure biomoléculaire de départ demeure intacte. Le second groupe est constitué par des composés qui résultent de transformations

profondes et irréversibles de la matière organique. Leur structure ne ressemble plus à celle des molécules de systèmes biologiques. Ce sont avant tout les cycloalcanes, les arènes et les cycloalcano-arènes mixtes.

Alcanes

Parmi les *alcanes* (*hydrocarbures méthaniques*) du pétrole on trouve surtout des composés de structure normale et monométhylés, à différentes positions du méthyle dans la chaîne. Beaucoup plus rares sont les alcanes di, tri et tétraméthylés, ainsi que les hydrocarbures de structure isoprénoïde et certains autres.

Alcanes normaux. Le teneur totale des pétroles de différents types en alcanes normaux (*n*-alcanes) peut varier entre moins d'un pour cent et 30 pour cent et plus. Les raisons de ces variations sont multiples, mais on peut en citer les plus importantes: 1° l'influence de la matière organique de départ et du degré de sa transformation métamorphique; 2° la différenciation physique des hydrocarbures pendant la migration primaire lors de la formation ou de la réformation des gisements de pétrole; 3° action des facteurs catagènes et hypergènes (oxydation), une fois le gisement formé.

L'influence de la matière organique de départ sur la teneur des pétroles en alcanes normaux se fait sentir dans le fait que les pétroles génétiquement liés à la matière organique sapropélique des mers sont relativement pauvres en alcanes à masse moléculaire élevée, alors que les pétroles provenant de la matière organique sapropélo-humique des faciès laguno-continentaux sont beaucoup plus riches en ces substances.

Les processus catagénétiques au sein de la roche-mère et dans les gîtes favorisent jusqu'à un certain point l'enrichissement des pétroles en alcanes macromoléculaires de structure normale. Mais ces derniers se décomposent par la suite donnant des alcanes bas-moléculaires jusqu'à leurs homologues gazeux.

Les facteurs hypergènes (effet de la microflore souterraine) réduisent la teneur en alcanes normaux provoquant parfois leur disparition complète.

Les processus de sorption favorisent l'allégement du pétrole et réduisent la quantité des homologues supérieurs.

Il existe trois sources possibles des alcanes normaux dans les bitumoïdes: a) les *n*-alcanes des cires et de la fraction insaponifiable des lipides; b) monoalcools aliphatiques macromoléculaires des cires; c) monoacides gras supérieurs des lipides.

La première source est tout à fait réelle et n'éveille aucun doute. Le taux des alcanes macromoléculaires s'élève à plusieurs pour cent dans les cires végétales, la fraction insaponifiable du zooplancton et des lipides des algues. Ainsi, la cire de Carnauba en renferme quelque 10 %. La biosynthèse des *n*-alcanes dans la nature vivante

donne de préférence des molécules à nombre impair de carbones, ce qui explique peut-être la prédominance marquée des composés « impairs » sur les « pairs » chez les alcanes de la fraction bitumineuse des vases, ainsi que dans les sédiments récents marins et, surtout, lagunaires et lacustres.

Le processus de formation des alcanes à partir de sources autres que la matière vivante est beaucoup plus complexe qu'on ne croirait. La simulation de ces processus dans les conditions de laboratoire aide à mieux les comprendre. Ainsi, en portant le gentriacontanol en présence d'argile à 200 °C, on a obtenu le gentriacontane:

$$C_{31}H_{63}OH \xrightarrow[H_2O]{H_2} C_{31}H_{64}$$

Ces expériences établissent la probabilité hypothétique de la participation de la deuxième source — alcools macromoléculaires des cires — à la formation des alcanes normaux.

Mais ce sont les acides gras — constituants essentiels des lipides des végétaux marins et du zooplancton — qui servent de source des alcanes et des autres hydrocarbures pétroliers. Personne ne doute que la réaction de décarboxylation a réellement lieu lors du contact des acides gras saturés avec les argiles. Ce fait a été prouvé dans les expériences faisant intervenir les acides stéarique et béhénique. Mais dans ces cas les plus simples la décarboxylation ordinaire s'accompagne d'autres réactions, ce qui fait qu'à côté des alcanes normaux possédant un carbone de moins que l'acide de départ, on assiste à la formation de toute une série d'alcanes à masse moléculaire plus ou moins élevée. On voit aussi se former des hydrocarbures d'autres classes *.

Notons qu'outre le produit principal de cette réaction — l'heptadécane (60 % massiques de la totalité des alcanes normaux) — y apparaissent deux autres alcanes normaux à masse moléculaire différente: le pentatriacontane $C_{35}H_{72}$ et le nonadécane $C_{19}H_{40}$.

Les hydrocarbures à un nombre plus élevé de carbones résultent, probablement, de la cétonisation partielle de l'acide avec formation de stéarone:

$$2C_{17}H_{35}COOH \rightarrow C_{17}H_{35}COC_{17}H_{35} + H_2O + CO_2$$

Puis la stéarone est réduite en pentatriacontane. Dans ce cas, les alcanes se forment sans l'intervention d'une source extérieure d'hydrogène, uniquement grâce aux réactions de redistribution de l'hydrogène à l'intérieur du système des espèces réagissantes. La réaction se produit en présence d'alumosilicates naturels. Les cétones se forment à partir des acides gras supérieurs qui sont, comme nous l'avons dit, la principale partie constituante des lipides.

* La réaction durait 100 h à 200 °C.

Alcanes ramifiés. Ces composés sont assez largement représentés dans les pétroles, pourtant seuls les alcanes ramifiés à petite masse moléculaire (C_4 à C_{10}) ont été étudiés de façon satisfaisante. Pour la plupart des pétroles forméniques et naphténo-forméniques les isomères de l'hexane se répartissent selon leurs quantités relatives dans l'ordre suivant: hexane > méthyl-2 pentane > méthyl-3 pentane > diméthyl-2,3 butane > diméthyl-2,2 butane.

Parmi les heptanes des pétroles mentionnés les isomères normaux sont également prépondérants. Mais, à la différence de la fraction hexanes, chez les heptanes ramifiés l'isomère substitué en 3 est plus abondant que l'isomère substitué en 2. Le plus souvent, les isomères de l'heptane se répartissent comme suit: heptane > méthyl-3 hexane > méthyl-2 hexane > diméthyl-2,3 pentane > éthyl-3 pentane > diméthyl-2,4 pentane > diméthyl-2,2 pentane > diméthyl-3,3 pentane > triméthyl-2,2,3 butane.

Dans la distribution des isomères de l'octane, du nonane et du décane on observe des régularités assez constantes. Leur trait commun est la décroissance du rapport somme des produits monosubstitués-somme des produits disubstitués avec l'augmentation de la masse moléculaire.

La formation des alcanes ramifiés des bitumoïdes et des pétroles est chimiquement un processus plus complexe que celle des alcanes normaux, bien que les deux processus soient interdépendants.

La transformation des lipides s'accompagne de réactions intenses de leur destruction. Ces réactions fournissent, en proportions plus ou moins égales, des hydrocarbures saturés ou insaturés:

$$2C-C-C-C-C-C-C-C-C-R \longrightarrow C_7H_{16}+C_7H_{14}+C-C-R+C=C-R$$

Il en résulte un mélange équiprobable statistiquement de *n*-alcanes et d'alcènes à différentes masses moléculaires (en fonction de l'emplacement de la rupture de chaîne). Par la suite, ces divers hydrocarbures n'ont pas le même sort. Alors que les alcanes passent directement dans le pétrole, les alcènes subissent une série de transformations catalysées donnant naissance à des alcanes ramifiés. Voilà pourquoi les proportions respectives des hydrocarbures ramifiés légers sont plutôt fonction de l'équilibre entre alcènes qu'entre les alcanes correspondants (*Tableau 3.1*).

Ce mode de formation des alcanes ramifiés dans les pétroles n'est pas unique. Ainsi, les concentrations élevées en diméthyl-2,3 heptane dans les pétroles résultent de la perte d'un radical alcoyle par des hydrocarbures stéroïdes.

Hydrocarbures isoprénoïdes. La découverte dans les pétroles d'hydrocarbures isoprénoïdes aliphatiques est l'événement le plus notable des deux dernières décennies dans le domaine de la chimie et de la géochimie du pétrole. Les premières informations publiées

Tableau 3.1

Composition des mélanges équilibrés d'isomères de l'hexane et de l'hexène par rapport à la somme des isomères, en % (massiques)

Isomères	Isohexanes dans les pétroles	Mélanges équilibrés à 225 °C	
		isohexènes	isohexanes
Monométhylés	78,3	80,0	41,4
méthyl-2	44,1	45,5	27,6
méthyl-3	34,2	34,8	13,8
Diméthylés	21,7	20,0	58,6
diméthyl-2,3	15,9	17,6	12,1
diméthyl-2,2	5,8	2,4	46,5

datent de 1961-1962. Plus tard, on en a trouvé dans différents pétroles, lignites et schistes, dans les sédiments récents et dans les bitumoïdes de la matière organique dispersée dans les roches sédimentaires de tous les âges. Le nombre de publications relatant la présence d'hydrocarbures isoprénoïdes dans telle ou telle caustobiolithe croît d'année en année. Grâce à leur structure particulière caractéristique de la chaîne régulière saturée de l'isoprène, ces composés ont reçu le nom de *marqueurs biologiques*. En effet, les particularités de leur structure et leur concentration élevée dans divers pétroles sont un témoignage probant de la nature biogène de ces derniers. La chromatographie capillaire gaz-liquide et la spectrométrie chimique de masse ont permis de trouver tous les 25 hydrocarbures de structure isoprénoïde théoriquement possibles, dont chacun a fait l'objet d'une détermination quantitative.

Les pétroles forméniques à forte teneur en alcanes normaux sont de plus caractérisés par une proportion élevée d'hydrocarbures isoprénoïdes. Leur concentration dans le pétrole atteint 3 ou 4 %, parfois beaucoup plus. Les pétroles oxydés à base naphténique en renferment beaucoup moins ; il y a des cas où ces hydrocarbures y sont totalement absents. Les isoprénoïdes des pétroles, ainsi que des autres combustibles, proviendraient essentiellement d'un alcool insaturé, le phytol qui est à son tour un constituant de la molécule de chlorophylle.

Le mécanisme hypothétique de la transformation du phytol est le suivant. D'abord l'alcool serait déshydraté donnant le phytadiène, dont la saturation par disproportionnation de l'hydrogène conduirait au phytane. D'autres réactions se produisent parallèlement qui

détruisent la chaîne et fournissent des hydrocarbures isoprénoïdes divers de moindre masse moléculaire :

OH
C_{20} (phytane)
C_{19} (pristane)
C_9 C_{10} C_{11} C_{13} C_{14} C_{15} C_{16} C_{18}
méthyl-2 heptane
diméthyl-2,6 alcanes

Il découle de ce schéma que la formation des hydrocarbures C_{12} (diméthyl-2,6 décane) et C_{17} (triméthyl-2,6,10 tétradécane) est peu probable, car il faudrait alors que la chaîne se rompe à l'emplacement de deux liaisons carbone-carbone. Ce schéma théorique de la destruction du phytol trouve une confirmation brillante dans les résultats de l'étude de la composition des pétroles. Les hydrocarbures isoprénoïdes mentionnés se trouvent dans les pétroles en quantités minimales ou bien font totalement défaut.

Ce schéma de la déstruction du phytol n'est pas le seul possible. Dans les conditions naturelles tout est beaucoup plus compliqué. Une cyclodimérisation du phytadiène selon Diels-Alder est probable, conduisant à des cycloalcanes méthylés et certains autres hydrocarbures. Cela est d'ailleurs confirmé par les expériences de laboratoire portant sur les transformations du phytol en présence d'argile.

Les acides isoprénoïdes présents dans les pétroles pourraient servir de source supplémentaire d'hydrocarbures isoprénoïdes. Le mécanisme de leur transformation serait semblable à celui décrit plus haut pour les acides gras. On lie parfois les hautes concentrations en pristane à la présence de ce composé dans les lipides du zooplancton.

Cycloalcanes

Les *cycloalcanes* (*cyclanes*) constituent, quant à leur structure chimique, la classe la plus complexe parmi les hydrocarbures du pétrole et confèrent à ce dernier les traits caractéristiques qui le distinguent des autres fossiles. Le terme *hydrocarbures naphténiques* appartient à Markovnikov qui découvrit ces hydrocarbures dans les pétroles.

De tous les cycloalcanes monocycliques théoriquement possibles les cyclopentanes et les cyclohexanes sont les plus stables. Ce sont les composés qui représentent principalement cette classe d'hydrocarbures dans les pétroles.

Les cycloalcanes moyens et supérieurs possèdent une structure catacondensée qui rappelle celle de la décaline, de l'hydrindane ou du bicyclo-octane. Outre cela, on trouve dans les pétroles beaucoup de différentes structures en pont, souvent jointes à des noyaux aromatiques, formant les cycloalcano-arènes non déshydrogéniables.

Les hydrocarbures polycycliques de la série de l'adamantane, découverts par Landa dans un pétrole de Tchécoslovaquie (gisement de Hodonin), ainsi que les stérols hydrogénés et les triterpènes, liés génétiquement aux stéroïdes, sont d'un grand intérêt.

La formation des cycloalcanes emprunterait deux voies différentes. La première ne s'accompagnerait pas de transformations profondes des molécules initiales de la matière mère. Les pertes de quelques groupes fonctionnels et les réactions de disproportionnation de l'hydrogène conduiraient à des hydrocarbures ayant conservé les traits de la structure des substances de départ, tel le cholestane dérivé d'un alcool cyclique, le cholestérol:

Le même principe de formation est caractéristique des autres hydrocarbures C_{27} à C_{35}: stérols et triterpènes. Ils remontent aux stéroïdes largement répandus dans la nature vivante à l'état libre ou bien sous forme d'esters d'acides gras.

Mais la majeure partie des cycloalcanes se sont formés par d'autres procédés, comme en témoigne l'étude du mécanisme de la cyclisation par déshydratation des acides gras insaturés et l'analyse des hydrocarbures cycliques saturés qui en résultent. Ainsi, le chauffage à 200 °C de l'acide oléique sur un catalyseur alumosilicate protonique ou aprotique conduit à plusieurs hydrocarbures, dont les masses moléculaires varient entre C_6 et C_{40}. On y trouve des composés aliphatiques, alicycliques et aromatiques à structures très proches des hydrocarbures pétroliers correspondants. Cette masse d'hydrocarbures a un caractère hautement cyclique, contient peu d'hydrocarbures bas-bouillants et présente les propriétés et la composition d'un pétrole naphténique. Les cycloalcanes y sont surtout représentés, ainsi

que dans les pétroles naturels, par les isomères à cycles penta et hexagonaux et à structures en pont. Il se forme aussi des cycloalcanes di et tricycliques à noyaux soit condensés, soit en pont. Leur structure est déterminée par le mécanisme de la transformation des acides gras insaturés, expérimenté sur certains acides plus simples: undécolique et autres.

Selon ce schéma, l'acide insaturé subit d'abord une isomérisation, la double liaison se déplaçant en γ, δ : position qui favorise la formation de la lactone correspondante:

R—C=C—C—C—C—COOH ⟶ R—C—C—C—C—C(=O) (cycle fermé par —O—)

La lactone subit ensuite une acylation intramoléculaire qui lui fait perdre une molécule d'eau. Il en résulte une cétone qui réunit toutes les conditions de formation des différentes formes de cycloalcanes et de cycloalcano-arènes:

R—C—C—C—C—C=O (cycle fermé par —O—) ⟶ R= (cyclopenténone, =O)

Ainsi, par exemple, la condensation de deux molécules de cette cétone selon Diels-Alder conduit à la formation d'une dicétone tricyclique de la série de la tricyclodécane, à structure en pont, qui engendre par la suite des hydrocarbures des séries du bicyclo-octane, de l'hydrindane et de l'adamantane, ainsi que des cycloalcanes divers présentant une structure en pont:

(R, O, CH_2) + O=(R) ⟶ (R, CH_2, O, R, O)

Plus tard, la dicétone peut donner directement un hydrocarbure condensé à noyaux penta et hexagonaux ou bien, en passant par une série de transformations, d'autres hydrocarbures. Dans certains cas plus simples, la cétone se sature par disproportionnation de l'hydrogène. Puis, par condensation crotonique et quelques réactions ultérieures, la cétone saturée se transforme en un cycloalcane bicyclique

non condensé qui donne ensuite un dérivé de la décaline:

$$\text{(R)}=O + =O \xrightarrow[2H_2O]{2H_2} \text{(R)(R)} \longrightarrow \text{(R)(R)}$$

Ces réactions simples et moins simples conduisent aux cycloalcanes de composition et de structure variées.

Arènes

Les tissus végétaux et animaux ne renferment qu'une quantité réduite d'*arènes* (*hydrocarbures aromatiques*). Seule la lignine contient des dérivés de l'hydroxyphénylpropane. Quelques acides aminés protéiques possèdent un noyau aromatique. Les glucides et les lipides sont dépourvus d'arènes. Les microcomposants de la nature vivante sont assez pauvres en arènes. Certains résines et baumes naturels possèdent dans leur composition des alcools et des aldéhydes aromatiques. La structure des stéroïdes est de nature à produire des arènes polycycliques et des cycloalcano-arènes mixtes. Cependant, les pétroles et les bitumoïdes de la matière organique dispersée sont riches non seulement en homologues du benzène, mais aussi en dérivés du naphtalène, du phénanthrène et en autres arènes polycycliques inhabituels pour les systèmes biologiques.

La formation des arènes macromoléculaires se produit après la mort des organismes dans l'eau et dans la vase. Ils proviennent de composés polyéniques de type caroténoïdes. Une partie des systèmes polycycliques tirent leur origine des stéroïdes. Mais la masse principale des arènes, ainsi que des autres hydrocarbures, apparaît au cours de la phase majeure de la formation du pétrole par destruction thermique et thermocatalytique de la matière organique sapropélique. A la base chimique de ce processus sont les réactions de polymérisation des acides gras insaturés: fait établi grâce aux observations dans le milieu naturel et à la simulation de ces réactions en laboratoire. Ainsi, dans les expériences qui portaient sur la thermocatalyse des acides gras et la thermolyse du kérogène des schistes, il s'est avéré qu'à basses températures il se forme un mélange d'hydrocarbures renfermant des arènes divers dans les proportions allant de 15 à 40 % (massiques). On y a identifié toutes les classes d'arènes que l'on trouve habituellement dans les bitumoïdes et les pétroles.

Les données précitées établissent donc un rapport direct entre les constituants du pétrole et la matière organique de départ. Elles constituent une preuve irréfutable de l'origine organique du pétrole.

Références

Богомолов А. И. В кн.: Генезис нефти и газа (Genèse du pétrole et du gaz). М., Недра, 1967, 152-160.

Вассоевич Н. Б. Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967, 11.

Добрянский А. Ф. Химия нефти (Chimie du pétrole). Л., Гостоптехиздат, 1961.

Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа (Eléments de la géochimie du pétrole et du gaz). М., Недра, 1978.

Неручев С. Г. В кн.: Современные проблемы геологии и геохимии горючих ископаемых (Problèmes actuels de la géologie et de la géochimie des combustibles naturels). М., Наука, 1973, 43.

Хотынцева Л. И., Богомолов А. И. и др. В кн. : Органическое вещество современных ископаемых осадков и методы его изучения (Matière organique des sédiments contemporains et fossiles et méthodes de son étude). М., Наука, 1974, 138.

CHAPITRE 4

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU PÉTROLE

Le pétrole et les produits dérivés du pétrole sont des mélanges assez complexes d'hydrocarbures et de leurs hétérodérivés. L'analyse de tels mélanges par composés individuels demande beaucoup de temps. Dans les calculs technologiques, lorsqu'il s'agit de déterminer la qualité de la matière de départ, des produits du raffinage et de la pétrochimie, on recourt donc souvent aux résultats de l'*analyse technique* ou *industrielle*. Cette dernière consiste à déterminer certaines propriétés physico-chimiques et caractéristiques d'utilisation des produits pétroliers. On se sert à cet effet de diverses méthodes énumérées ci-après qui permettent dans leur ensemble de caractériser les propriétés de l'emploi des produits considérés dans différentes conditions d'utilisation, les relier avec la composition des produits analysés, recommander les conditions de leur emploi raisonnable.

1° méthodes chimiques utilisant les procédés classiques de la chimie analytique;

2° méthodes physiques: on détermine densité, viscosité, points de fusion, de congélation et d'ébullition, chaleurs de combustion, masse moléculaire, ainsi que quelques indices conventionnels (pénétration, ductilité);

3° méthodes physico-chimiques: colorimétrie, titrage potentiométrique, néphélométrie, réfractométrie, spectroscopie, chromatographie;

4° essais spéciaux des propriétés de l'emploi et de la composition des produits analysés (indices d'octane et de cétane des combustibles pour moteur, stabilité chimique des combustibles et des huiles, activité corrosive, point éclair et point d'inflammation, etc.).

Ces paramètres servent souvent à caractériser la qualité des produits finis ou intermédiaires des procédés de raffinage ou de pétrochimie. Habituellement, leur détermination se fait automatiquement, parfois en connexion avec l'ordinateur qui contrôle le déroulement du procédé. Parmi ces paramètres figurent indice de réfraction, réfraction spécifique, *p*H, conductibilité électrique, spectres UV et IF, viscosité et plusieurs autres.

De nombreux appareils de laboratoire qui servent à déterminer la composition ou la qualité des produits pétroliers sont aujourd'hui de plus en plus automatisés. Cela concerne les appareils pour déterminer la composition élémentaire ou les caractéristiques spectrales, les dispositifs de chromatographie gaz-liquide, de thermogravimétrie, de détermination de la masse moléculaire, etc. Beaucoup d'appareils sont munis de calculatrices qui affichent les résultats sous une forme numérique.

4.1. Propriétés physiques des pétroles et des produits pétroliers

Densité

Cette grandeur peut servir de caractéristique indépendante ou faire partie d'autres grandeurs : réfraction spécifique, facteur de caractérisation, etc.

La *densité* est définie comme le rapport de la masse d'un corps au volume qu'il occupe. L'unité de densité dans le Système international (S.I.) est le kilogramme par mètre cube (kg/m^3). La *densité relative* est le rapport de la densité du corps considéré à celle du corps de référence (c'est d'habitude l'eau à ≈ 4 °C). Les produits pétroliers et l'eau ont des coefficients de dilatation différents, c'est pourquoi pour la densité relative il faut toujours indiquer la température de l'eau et du produit concerné lors de la détermination.

En Union Soviétique, la densité du pétrole et des produits pétroliers est déterminée à 20 °C et rapportée à la densité de l'eau à 4 °C. Dans ce cas, la densité relative est désignée ρ_4^{20} (dans la littérature on trouve aussi d_4^{20} ou, plus rarement, γ_4^{20}). Mais on peut déterminer la densité à n'importe quelle température et calculer ensuite la valeur de ρ_4^{20} selon la formule

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma (t - 20)$$

où ρ_4^t est la densité à la température de l'essai ;
γ le coefficient de dilatation volumétrique (ses valeurs sont données dans la littérature) ;
t est la température de l'essai en degrés Celsius (°C).

Cette formule donne de bons résultats pour les températures entre 0 et 50 °C.

Il faut dire qu'aux Etats-Unis et en Angleterre, on détermine la densité à 15,56 °C (60 °F). Il existe des tables de conversion qui permettent d'exprimer ces valeurs en unités des normes soviétiques.

La densité du pétrole et des produits pétroliers est en corrélation avec leur composition chimique ; c'est pourquoi les Normes d'Etat de l'U.R.S.S. (GOST) spécifient la densité des carburéacteurs, du pétrole lampant (kérosène), de quelques essences.

La densité moyenne des pétroles varie entre 0,82 et 0,90, mais il est des pétroles, dont la densité est voisine de l'unité (Iarega: 0,936-0,959; gisement Vynguinskoïé: 0,911; gisement Karaarninskoïé: 0,965); la densité d'autres pétroles est inférieure à la moyenne: 0,72-0,77 (Markovo, puits 15: 0,720; Séverny Richtan: 0,770).

C'est la teneur en fractions légères et non en résines qui détermine avant tout la densité d'un pétrole, car la différence de densité entre les fractions légères et moyennes est plus importante que celle entre les moyennes et lourdes. Ainsi, la densité du pétrole du gisement Sovetskoïé est égale à 0,8400; le taux des fractions légères (au-dessous de 240 °C) s'élève à 45 % (massiques), alors que la teneur en résidu (densité quelque peu supérieure à 1) est de 14 %. Le pétrole de Zapadny Sourgout a une densité égale à 0,8922; il est composé à 43 % (massiques) de fractions légères et à 38 % (massiques) de résidu résineux de densité 0,9824 (*Tableau 4.1*).

Tableau 4.1

Densité relative des fractions des pétroles de quelques gisements de Sibérie occidentale

	Oust'-Balyk	Sourgout	Samotlor	Sovetskoïé
Pétrole	0,8704	0,8922	0,8426	0,8400
Fractions (°C)				
62-105	0,7080	0,6908	0,7078	0,6943
105-120	0,7320	0,7256	0,7300	0,7292
120-240	0,7756	0,7750	0,7917	0,7935
240-350	0,8417	0,8298	0,8587	0,8564
350 *	0,9508	0,9545	0,9355	0,9482
500 *	0,9864	0,9824	0,9959	1,0022

* Résidu après séparation des fractions bouillant au-dessous de 350 et 500 °C.

La densité des fractions étroites dépend beaucoup de leur composition chimique: c'est très visible pour les hydrocarbures individuels. Ainsi, les hydrocarbures à 6 carbones (hexane, méthylcyclopentane, cyclohexane et benzène) sont distillés dans un étroit intervalle de températures (entre 68,7 et 81 °C), alors que leurs densités relatives sont sensiblement différentes (respectivement, 0,660; 0,749; 0,779 et 0,879).

Encore dans les années cinquante, après avoir étudié 250 échantillons de pétrole, Kartsev a établi que la densité des pétroles augmentait dans 70 % des cas et diminuait dans 12 % des cas avec la profondeur de gisement. Dans les autres cas, aucune corrélation n'a été trouvée. Il n'existe pas d'explication satisfaisante de ce phénomène.

Masse moléculaire

La *masse moléculaire* est la plus importante caractéristique physico-chimique de toute substance. Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur « moyenne » de la masse moléculaire des corps constituant telle ou telle fraction pétrolière. On en tient largement compte dans les calculs des appareils pour les raffineries, car c'est un indice important de la composition des produits pétroliers. La masse moléculaire est en rapport avec la température d'ébullition des produits; elle est partie constituante de plusieurs indices combinés: réfraction moléculaire, parachor, facteur de caractérisation et autres.

La masse moléculaire des coupes étroites (50 °) à mêmes limites de distillation a, dans les pétroles différents, des valeurs voisines. Les aide-mémoire donnent les valeurs de la masse moléculaire des fractions étroites pour la plupart des pétroles soviétiques.

On dispose de plusieurs méthodes diverses pour déterminer la masse moléculaire des produits pétroliers, ainsi que des corps individuels, ce qui s'explique par la diversité des propriétés de ces produits. Souvent un procédé qui donne de bons résultats avec certains produits est complètement inefficace pour d'autres. Dans la pratique analytique, on emploie les *méthodes cryoscopique*, *ébullioscopique* et, plus rarement, *osmométrique*. Il existe en outre des méthodes de calcul approchées.

La formule empirique la plus usitée pour la détermination de la masse moléculaire des produits pétroliers est la *relation de Voïnov*:

$$M_{\text{moyen}} = a + bt_{\text{moyen}} + ct^2_{\text{moyen}}$$

où a, b et c sont des constantes à valeurs différentes suivant la classe d'hydrocarbures;

t_{moyen} est la température d'ébullition moyenne du produit concerné tirée des tables ou des abaques correspondantes *.

Pour les alcanes la formule de Voïnov a la forme:

$$M_{\text{moyen}} = 60 + 0{,}3t_{\text{moyen}} + 0{,}001t^2_{\text{moyen}}$$

Pour les cycloalcanes:

$$M_{\text{moyen}} = (7K - 21{,}5) + (0{,}76 - 0{,}04K)\, t_{\text{moyen}} + (0{,}0003K - 0{,}00245)\, t^2_{\text{moyen}}$$

où K est le facteur de caractérisation variant entre 10,0 et 12,5 **.

---

* *Гуревич И. Л.* Технология переработки нефти и газа. 1. М., Химия, 1972, 40-43.

** *Гуревич И. Л.* Технология переработки нефти и газа. 1, М., Химия, 1972, 39.

La masse moléculaire est liée à la température d'ébullition et à l'indice de réfraction par la relation

$$\log M = 1{,}939436 + 0{,}0019764 t_{\text{éb}} + \log (2{,}1500 - n_D^{20})$$

$t_{\text{éb}}$ étant la température d'ébullition moyenne de la fraction.

Le calcul d'après cette équation fournit un résultat assez précis.

Pour les coupes de masse moléculaire 70 à 300 (kérosène-huiles de graissage légères), on peut utiliser la relation $M - t_{\text{éb.moyen}} - \rho_4^{20}$; pour les fractions lourdes plus étroites (240-590): $M - n_D^{20} - t_{\text{fusion}}$. Il existe des abaques pour le calcul de la masse moléculaire par ces méthodes *.

Viscosité

La viscosité est le pouvoir caractéristique des fluides de résister au déplacement d'une partie du fluide par rapport à l'autre. La résistance à ce déplacement est proportionnelle au gradient de la vitesse en direction de la normale à l'écoulement du fluide, ce qui est donné par l'*équation de Newton*:

$$F = \eta S (v_2 - v_1)/(y_2 - y_1)$$

où F est la force tangentielle extérieure;

η le coefficient de frottement ou la viscosité;

S l'aire des couches de fluide;

$(v_2 - v_1)/(y_2 - y_1)$ la différence de vitesse entre deux couches de fluide séparées par la distance $y_2 - y_1$.

On distingue les viscosités dynamique, cinématique et conventionnelle.

L'unité de mesure de la *viscosité dynamique* dans le S.I. est le pascal-seconde (Pa·s). C'est la résistance que le fluide oppose au déplacement de ses deux couches l'une par rapport à l'autre dans le cas où la vitesse de déplacement est égale à 1 m/s, l'aire de chaque couche à 1 m^2, la distance séparant les deux couches à 1 m et la force appliquée à 1 N.

La grandeur inverse par rapport à la viscosité dynamique est dite *fluidité*.

La *viscosité cinématique* est exprimée par le rapport de la viscosité dynamique à la densité du fluide dans les conditions de température de l'essai. L'unité de mesure correspondante est le mètre carré par seconde (m^2/s).

En pratique, pour caractériser la viscosité des produits, on utilise surtout la viscosité cinématique.

La *viscosité conventionnelle*, en usage dans l'industrie du raffinage, s'exprime par le rapport des temps d'écoulement d'un volume dé-

---

* *Богомолов А. И., Хотынцева Л. И.* Руководство по анализу нефтей. Л., Недра, 1966, 154-158.

terminé d'eau et de produit pétrolier, ou tout simplement par le temps d'écoulement du produit depuis un appareil normalisé. En U.R.S.S., on détermine la viscosité conventionnelle en comparant le temps d'écoulement de 200 cm^3 d'eau à 20 °C et du même volume du produit pétrolier à une température donnée. On l'exprime en secondes Saybolt ou en secondes Redwood, suivant le viscosimètre utilisé.

La viscosité est très sensible aux variations de température, on doit donc toujours indiquer la température de l'essai. De façon générale, les viscosités spécifiées sont celles à 50 et à 100 °C, parfois à 20 °C.

Il existe des tables normalisées donnant les relations entre la viscosité conventionnelle et dynamique.

Les fractions lourdes du carburant et, surtout, les huiles de graissage et les combustibles pour chaudière possèdent une viscosité très faible à ~100 °C, mais cette viscosité augmente considérablement dès que la température baisse. Cela se répercute sur les propriétés de l'emploi des lubrifiants, perturbe l'alimentation des brûleurs à basse température.

Si l'on exprime la viscosité en fonction de la température, cela donne une courbe dont la forme varie suivant les produits. Dans les conditions pratiques, il importe de pouvoir se faire une idée du comportement de la viscosité à températures diverses à partir d'un nombre réduit de déterminations. On dispose aujourd'hui d'une bonne quantité d'équations empiriques décrivant cette relation. La plus usitée parmi elles est la *formule de Walter*:

$$\log \log (\nu + a) = A - B \log T$$

où a est égal à 0,8;
A et B sont des constantes.

La représentation graphique de cette relation en coordonnées logarithmiques donne une droite. En partant de la formule de Walter, on établit des diagrammes qui portent en abscisse les valeurs proportionnelles à $\log T$ et en ordonnée les valeurs proportionnelles à $\log \log (\nu + 0{,}8)$. Il suffit donc de connaître la viscosité d'un produit à deux températures pour pouvoir déterminer sa valeur pour toute température comprise dans un intervalle donné. On trouve, en outre, des abaques qui permettent d'utiliser non seulement les valeurs absolues, mais aussi les valeurs conventionnelles de la viscosité.

On a établi récemment que la formule de Walter donne des résultats plus précis si l'on remplace 0,8 par 0,6.

Certains autres indices sont employés qui relient la viscosité à la température: 1° rapport des viscosités cinématiques d'un produit à 50 et à 100 °C; 2° coefficient thermique de viscosité (CTV); 3° in-

dice de viscosité; 4° coefficient viscosité-température (CVT) d'emploi très restreint.

Pour obtenir le premier de ces indices, il faut connaître les valeurs de la viscosité cinématique à 50 et à 100 °C. Ce rapport ne caractérise, pratiquement, que la pente de la courbe de température à hautes températures, lorsque la viscosité varie relativement peu.

Le *coefficient thermique de viscosité* (CTV) évalue la viscosité en fonction de la température entre 0 et 100 °C ou bien entre 20 et 100 °C. Il est calculé sur la base des valeurs de la viscosité cinématique à 0, 50 et 100 °C. Le calcul se fait selon les formules

$$CTV_{0-100}=\frac{\nu_0-\nu_{100}}{\nu_{50}(100-0)}100=\frac{\nu_0-\nu_{100}}{\nu_{50}}$$

$$CTV_{20-100}=\frac{\nu_{20}-\nu_{100}}{\nu_{50}(100-20)}100=1{,}25\frac{\nu_{20}-\nu_{100}}{\nu_{50}}$$

Ainsi, le coefficient thermique de viscosité est le rapport du gradient de la viscosité dans un intervalle de températures donné à la valeur de la viscosité cinématique à 50 °C, multipliée par 100.

L'*indice de viscosité de Dean et Davis (IV)* est fréquemment utilisé dans les différents pays du monde pour caractériser la viscosité des huiles en fonction de la température. C'est le rapport de la viscosité de l'huile étudiée à 37,8 °C (100 °F) et à 98,9 °C (210 °F) aux valeurs de la viscosité, à ces mêmes températures, de deux huiles étalons qui auraient à 98,9 °C la même viscosité (exprimée en secondes Saybolt) que l'huile testée. L'indice de viscosité d'une de ces huiles étalons (tirée d'un brut paraffineux de Pennsylvanie) est pris égal à 100 et celui de l'autre (brut résineux du littoral méxicain) est pris égal à 0. On trouve dans les tables la viscosité de ces deux huiles étalons à 37,8 °C pour calculer l'*IV* à l'aide de la formule

$$IV=\frac{L-X}{L-H}100$$

L étant la viscosité à 37,8 °C de l'huile étalon qui a l'indice de viscosité nul;
H la même chose pour l'huile à $IV = 100$;
X la même chose pour l'huile étudiée.

En Union Soviétique, l'indice de viscosité est déterminé d'après les valeurs de la viscosité de l'huile à 50 et à 100 °C, en utilisant les tables du Comité des normes et appareils de mesure *.

Les alcanes normaux ont la moindre pente de la courbe représentant la viscosité en fonction de la température. La pente maximale de cette courbe caractérise les arènes. Les alcanes ramifiés sont à peine plus visqueux que leurs isomères normaux. Leur viscosité varie peu, lorsque la température baisse.

* Таблица значений индекса вязкости смазочных масел. Комитет стандартов мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1968.

La présence de cycles dans les molécules d'hydrocarbures correspond à une viscosité plus élevée et à ses variations plus importantes avec l'abaissement de température. Quelques exemples de l'influence de la structure moléculaire sur la viscosité sont rassemblés dans le *Tableau 4.2.*

De nombreux pétroles, ainsi que certaines huiles de graissage, forment en refroidissant des systèmes colloïdaux par cristallisation

Tableau 4.2

Viscosité des fractions monocycliques du pétrole en fonction de la température

Hydrocarbures	Nombre moyen de carbones de la chaîne alcoyle	Viscosité cinématique, en mm^2/s			
		20 °C	0 °C	−20 °C	−60 °C
Cycloalcanes	3,2	1,31	1,74	2,66	8,87
Arènes	3,4	1,25	1,71	2,53	11,18
Cycloalcanes	4,6	1,85	2,79	4,77	24,62
Arènes	4,8	1,67	2,53	4,83	56,82
Cycloalcanes	6,0	3,00	5,03	10,61	135,60
Arènes	6,1	2,81	4,74	10,50	277,14

ou coagulation d'une partie de leurs composants. Dans ce cas, l'écoulement du liquide n'est plus proportionnel à la force appliquée (n'obéit plus à la loi de Newton) du fait de la présence à l'intérieur du liquide d'une masse de particules coagulées (cristallisées) d'un constituant quelconque (asphaltènes, paraffines, cérésines, etc.). La viscosité de tels systèmes est *structurale.* La destruction de la structure exige un effort déterminé dit *limite d'élasticité.* Une fois cette structure détruite, le liquide retrouve ses propriétés newtoniennes : son écoulement est de nouveau proportionnel à l'effort appliqué.

La formation d'une structure dans un produit pétrolier est parfois un fait positif : les bitumes sont plus durs, les graisses consistantes moins fluides aux températures d'utilisation.

Température de congélation, de trouble et de cristallisation

La structuration ou tout simplement la précipitation de certains composants lors du refroidissement des produits pétroliers (telle la cristallisation des paraffines dans les diesel-oils et les huiles de graissage) sont tout à fait indésirables. Cela crée de graves problèmes

lors de l'exploitation des combustibles et des lubrifiants dans les conditions de basses températures: bouchage des tuyaux d'alimentation et des filtres et, comme résultat, pannes des moteurs.

La cristallisation consiste dans l'apparition, en un ou plusieurs points du volume, de centres de cristallisation qui grandissent du fait de la cristallisation de leur milieu ambiant.

L'allure de la cristallisation des paraffines (cérésines) dans un combustible ou un lubrifiant soumis au froid est déterminée par la vitesse de formation des noyaux de cristallisation et par celle de croissance des cristaux. Plus la température est basse, plus la formation des noyaux est rapide, alors que la croissance des cristaux est d'autant plus lente. C'est pourquoi, à des températures relativement élevées, il se forme un petit nombre de gros cristaux et à des températures plus basses, beaucoup de petits cristaux. La cristallisation est également influencée par la nature des substances qui cristallisent (leur température et chaleur de fusion), ainsi que par celle du milieu (sa viscosité). Il faut aussi tenir compte de la solubilité des substances concernées dans une fraction pétrolière donnée; de la présence d'agents tensioactifs et de différents corps étrangers dans le produit; de la vitesse de refroidissement du produit pétrolier; du degré d'agitation et de la différence entre la température du produit et celle de saturation.

En règle générale, la *température de cristallisation* des hydrocarbures croît parallèlement à leur masse moléculaire et à leur point d'ébullition.

Les valeurs les plus élevées de la température de cristallisation sont caractéristiques des hydrocarbures à structure moléculaire symétrique. Les alcanes très ramifiés et ceux qui portent plusieurs substituants alcoylés (cycloalcanes monocycliques, arènes et homologues du naphtalène) ne cristallisent pas, mais passent à l'état amorphe.

La cristallisation des paraffines et des cérésines commence habituellement à des températures plus hautes que celles dont l'effet fait s'immobiliser le produit concerné. Cela s'explique par le fait que la structure cristalline d'une paraffine ou d'une cérésine est encore instable à ces températures. Mais déjà dans ces conditions, les cristaux de la paraffine peuvent boucher un filtre ou un tuyau. Il importe donc de connaître non seulement la température de congélation d'une paraffine, mais aussi celle de cristallisation commençante.

La cristallisation des paraffines est accompagnée de trouble du produit pétrolier. L'apparition de « nuages » de petits cristaux dans le produit est considérée comme le moment du trouble. La température correspondante est dite *point de trouble*. C'est une importante caractéristique d'exploitation qui est déterminée par comparaison visuelle du produit refroidi avec un étalon transparent.

Le *point de congélation* est la température à laquelle la fraction soumise au refroidissement dans une éprouvette demeure immobile, lorsque l'éprouvette est inclinée de 45°.

Température d'éclair, d'inflammation et d'auto-inflammation

Le *point d'éclair* est la température minimale à laquelle les vapeurs du produit pétrolier forment avec l'air un mélange susceptible de donner une flamme de courte durée sous l'effet d'une cause extérieure (flamme, étincelle électrique, etc.).

L'*éclair* est une faible explosion qui est possible dans un mélange d'hydrocarbures et d'air pour des limites strictement définies de concentrations. On distingue les limites supérieure et inférieure.

La *limite supérieure d'inflammabilité* correspond à la concentration maximale de la matière organique dans l'air, au-dessus de laquelle l'inflammation et la combustion par introduction d'une flamme externe sont impossibles à cause du déficit en oxygène. La *limite inférieure d'inflammabilité* correspond à la concentration minimale de la matière organique dans l'air, au-dessous de laquelle la chaleur dégagée à l'emplacement d'une inflammation locale n'est plus assez importante pour provoquer sa généralisation.

Le *point d'inflammation* (*d'inflammabilité*) est la température minimale à laquelle les vapeurs du produit considéré forment une flamme stable et subsistante par introduction d'une source extérieure d'inflammation. Le point d'inflammation est toujours supérieur au point d'éclair, parfois de plusieurs dizaines de degrés.

On appelle *point d'auto-inflammation* la température minimale à laquelle les vapeurs du produit pétrolier en présence d'air s'enflamment sans qu'il y ait une source extérieure d'inflammation. Cette faculté des produits issus du pétrole est utilisée dans les moteurs diesel à explosion. Le point d'inflammation spontanée est supérieur au point d'éclair de plusieurs centaines de degrés.

Dans le cas des kérosènes, des huiles diesel, des huiles de graissage, des mazouts et d'autres produits lourds le point d'éclair déterminé caractérise la limite inférieure d'explosibilité. Pour les essences, dont les vapeurs ont une pression élevée à température normale, le point d'éclair caractérise habituellement la limite supérieure d'explosibilité. Dans le premier cas, la détermination se fait sur un produit rechauffé ; dans le deuxième cas, il est refroidi.

De même que toute autre caractéristique conventionnelle, le point d'éclair dépend de l'appareil utilisé et des conditions de détermination. De plus, sa valeur est fonction des conditions ambiantes : pression atmosphérique et humidité de l'air. Elle croît en même temps que la pression atmosphérique.

Le point d'éclair présente une corrélation avec la température d'ébullition du produit concerné. Pour les hydrocarbures individuels, cette relation est donnée par

$$T_{écl} = KT_{éb}$$

où $T_{écl}$ est le point d'éclair, en degrés Kelvin; K le coefficient égal à 0,736; $T_{éb}$ le point d'ébullition en degrés Kelvin.

Le point d'éclair n'est pas une grandeur additive. Sa valeur expérimentale est toujours inférieure à la moyenne arithmétique, calculée selon les règles d'additivité, des points d'éclair des constituants du mélange. On l'explique par le fait que la température d'éclair est déterminée avant tout par la pression de la vapeur du constituant bas-bouillant, alors que le constituant haut-bouillant joue le rôle d'agent de transfert de chaleur. On peut indiquer à titre d'exemple que la présence même de 1 % d'essence dans une huile de graissage fait baisser son point d'éclair de 200 jusqu'à 170 °C et que 6 % d'essence l'abaissent de moitié.

On connaît deux méthodes de détermination du point d'éclair: à appareil ouvert ou fermé. Suivant le type d'appareil, les valeurs du point d'éclair d'un même produit présentent des variations considérables. Ces variations peuvent atteindre 50 °C pour les produits très visqueux et 3 à 8 °C pour des produits de moindre viscosité.

Les conditions d'auto-inflammation d'un carburant sont très variables en fonction de sa composition. Ces conditions déterminent à leur tour les propriétés de l'emploi des carburants et, en particulier, leur stabilité à la détonation.

Propriétés optiques

Les praticiens utilisent souvent les propriétés optiques des produits pétroliers (constante de réfraction, réfraction moléculaire et dispersion) en vue d'une caractérisation rapide de leur composition ou pour contrôler la qualité des produits fabriqués. Ces paramètres sont spécifiés dans les normes relatives aux produits pétroliers, on les trouve aussi dans les aide-mémoire.

Les rayons lumineux changent leurs vitesse et direction en passant d'un milieu dans un autre. Ce phénomène est appelé *réfraction.*

Le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour tout milieu donné:

$$\sin r/\sin i = n = \text{const}$$

r étant l'angle d'incidence; i l'angle de réfraction; n l'indice (constante) de réfraction.

L'*indice de réfraction* dépend de la température à laquelle on fait la détermination et de la longueur d'onde de la lumière. On indique donc toujours les conditions de la détermination. D'habitude la dé-

termination est faite par rapport aux raies de Fraunhofer les plus lumineuses (c'est le plus souvent la raie jaune du sodium $D = 589,3$ nm) à 20 °C. Voilà pourquoi l'indice de réfraction est désigné par n_D^{20}. L'effet de la température est pris en compte à l'aide de la formule

$$n_D^{t_0} = n_D^t - a\,(t_0 - t)$$

t_0 étant la température conventionnelle (20 °C);
t la température de la détermination;
$a = 0,0004$.

En faisant varier l'angle d'incidence, il est possible d'obtenir que l'angle de réfraction soit égal à 90° et son sinus à 1. Le rayon lumineux glissera alors le long de la surface de séparation des deux milieux (réflexion interne totale). Les appareils servant à déterminer l'indice de réfraction sont appelés *réfractomètres.*

L'indice de réfraction présente un grand intérêt non seulement pour les corps individuels, mais aussi pour les produits pétroliers qui sont des mélanges complexes de composés divers. On sait que l'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène des hydrocarbures est plus élevée. L'indice de réfraction des composés cycliques est plus élevé que celui des composés aliphatiques renfermant le carbone et l'hydrogène dans la même proportion. Les arènes possèdent l'indice de réfraction maximal, les alcanes ont l'indice minimal. Les cycloalcanes occupent une position intermédiaire (hexane: 1,3749; cyclohexane: 1,4262; benzène: 1,5011). Dans les séries homologues, l'indice de réfraction augmente avec la taille de la chaîne. Les variations les plus sensibles s'observent pour les premiers termes d'une série homologue, puis ces variations s'atténuent progressivement. Mais cette règle connaît des exceptions. Chez les cycloalcanes (cyclopentane, cyclohexane et cycloheptane) et chez les arènes (benzène et ses homologues), l'indice de réfraction commence par diminuer pour augmenter ensuite avec la longueur d'une chaîne ou le nombre de substituants alcoyles. Ainsi, cet indice est égal à 1,5011 pour le benzène; à 1,4969 pour le toluène; à 1,4958 pour l'éthylbenzène et à 1,4958-1,5054 pour les xylènes.

Le long des séries homologues des hydrocarbures on observe une relation linéaire entre la densité et l'indice de réfraction. Les températures d'ébullition (et, donc, les masses moléculaires) des cycloalcanes corrèlent avec les valeurs de l'indice de réfraction: les deux grandeurs augmentent simultanément.

Certaines autres caractéristiques importantes sont dérivées de l'indice de réfraction, dont, par exemple, la *réfraction spécifique*:

$$R_1 = \frac{n_D - 1}{\rho} = \text{const} \quad (\textit{formule de Gladstone-Dale})$$

$$R_2 = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\,\frac{1}{\rho} = \text{const} \quad (\textit{formule de Lorenz-Lorentz})$$

où ρ est la densité du produit mesurée à la même température que l'indice de réfraction.

Le produit de la réfraction spécifique par la masse moléculaire est dit *réfraction moléculaire*:

$$R_{1M} = (n_D - 1)\frac{M}{\rho} = (n_D - 1)V$$

$$R_{2M} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}V$$

où M est la masse moléculaire;

V le volume moléculaire du corps analysé.

La réfraction moléculaire est une quantité additive pour les corps individuels. Elle est, de plus, égale à la somme des réfractions atomiques. A partir d'un grand nombre de données expérimentales il a été établi que l'allongement d'une molécule d'un seul méthylène (CH_2) équivalait à l'accroissement de la réfraction moléculaire de 4,6 unités.

Comme nous l'avons démontré plus haut, l'indice de réfraction est fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. La valeur maximale de l'indice de réfraction répond à la longueur d'onde minimale, et inversement. La relation entre l'indice de réfraction de la lumière et sa longueur d'onde est caractérisée, pour chaque corps donné, par la dispersion de la lumière.

La *dispersion*, caractéristique de tout corps donné, est définie comme la différence entre les indices de réfraction pour deux rayons de longueurs d'onde déterminées: $n_{2_1} - n_{2_2}$. On choisit le plus souvent les rayons, dont la longueur d'onde correspond aux raies les plus intenses des spectres atomiques de certains éléments (*Tableau 4.3*).

Tableau 4.3

Longueurs d'onde de quelques raies des spectres atomiques

Source de lumière	Symbole	Couleur	Longueur d'onde, en nm
Tube à hydrogène	C	rouge	656,3
Lampe à sodium	D	jaune	589,3
Lampe à fer	E	verte	527,0
Tube à hydrogène	F	bleue	486,1
Idem	G	violette	434,1

Dans les laboratoires, on se sert habituellement d'une source de lumière donnant la raie jaune du sodium (D) et les raies F et G de l'hydrogène. La différence $n_F - n_G$ est dite *dispersion moyenne* et le

rapport

$$\frac{n_F - n_G}{n_D - 1} 10^3$$

dispersion relative. Enfin, le rapport

$$\frac{n_F - n_G}{\rho} 10^4$$

est appelé *dispersion spécifique*.

Les dispersions spécifiques des arènes sont de loin supérieures à celles des alcanes saturés et des cycloalcanes. Ce sont des quantités additives que l'on peut calculer selon la règle de mélange, ce qui permet de déterminer la teneur en arènes des essences.

Nous donnons ci-après les valeurs de la dispersion spécifique pour quelques hydrocarbures appartenant à des séries homologues différentes.

Hydrocarbures saturés	99
Arènes	
benzène	190,5
toluène	184,9
éthylbenzène, xylènes	179,2
monocycliques	jusqu'à 200
polycycliques à haut point d'ébullition	jusqu'à 465

Et encore un paramètre dérivé de l'indice de réfraction: l'*intercepte de réfraction* (*différence réfractométrique*) (*RI*). C'est la différence entre les valeurs de l'indice de réfraction et de la demi-densité du corps (cette quantité est constante pour les hydrocarbures d'une même série homologue):

$$RI = n_D^{20} - \frac{\rho_4^{20}}{2}$$

La différence réfractométrique est égale à 1,046 pour les alcanes; 1,052 pour les alcènes; 1,040 pour les cycloalcanes et 1,063 pour les arènes. Sa valeur pour les arènes et les cycloalcanes porteurs de substituants alcoyles longs est intermédiaire entre celles caractérisant les alcanes et les cycloalcanes correspondants.

L'indice de réfraction est mesuré en U.R.S.S. à l'aide de réfractomètres de deux types différents.

Le *réfractomètre d'Abbe* (РЛУ et ИРФ-22) est destiné à une détermination rapide de l'indice de réfraction entre 1,3 et 1,7 pour la raie *D* à $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ près. Ces réfractomètres utilisent l'éclairage naturel ou électrique ordinaire. Ils sont munis d'un compensateur.

Le *réfractomètre de Pulfrich* (ИРФ-23) est prévu pour une détermination plus précise de l'indice de réfraction entre $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ et

$1{,}78 \cdot 10^{-4}$ et de la dispersion à $\pm 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ près. Cet appareil utilise des sources d'éclairage monochromatiques avec le dispositif d'éclairage OУ-1.

4.2. Composition élémentaire et de groupe des pétroles et des produits pétroliers

Composition élémentaire

La connaissance des éléments constituant le pétrole s'impose pour savoir choisir le procédé de traitement approprié, pour établir le bilan des matériaux de certains processus, etc.

La présence dans le pétrole de composés sulfurés et oxygénés exige des installations spéciales pour le débarrasser de ces substances. Pour le faire, il faut savoir combien de soufre et d'oxygène le pétrole renferme. Les composés sulfurés sont les plus indésirables lors des opérations de transformation et au niveau de l'utilisation des produits pétroliers. Les normes soviétiques (GOST) relatives aux pétroles spécifient donc actuellement leur teneur en soufre.

On pourrait croire que la teneur du pétrole en soufre, oxygène et azote, rarement supérieure à 3 ou 4 % (massiques), est loin d'être importante. Pourtant, chaque unité de masse de ces éléments correspond à 15-20 unités de radicaux hydrocarbures et la proportion de la partie hydrocarburée du pétrole ne s'élève, par conséquent, qu'à 40-50 %.

C'est le carbone (83-87 % massiques) et l'hydrogène (12-14 % massiques) qui constituent la majeure partie du pétrole. Il est utile de connaître la teneur en ces éléments (et parfois le rapport de leurs quantités respectives) pour le calcul de certains procédés. Ainsi, le rapport hydrogène-carbone, exprimé en pour cent (100 H/C) est un indice commode qui montre la quantité d'hydrogène à ajouter à la matière de départ du procédé d'hydrogénation (hydrocraquage) pour obtenir les produits voulus. Pour l'essence, le rapport 100 H/C est de 17-18, pour le pétrole 13-15, pour les fractions lourdes 9-12.

Lors du craquage catalytique, il se produit une disproportionnation de l'hydrogène entre les produits de la réaction. Théoriquement, le craquage devrait transformer en essence 75 à 80 % du pétrole initial (si l'on tient compte de la teneur en hydrogène du brut et de l'essence). Mais en réalité, on n'obtient, dans les conditions industrielles, qu'un rendement en essence de 40 à 50 % : cela est dû à la formation de gaz et aux réactions de condensation.

Il est également nécessaire de connaître la composition élémentaire du pétrole et des produits pétroliers pour le calcul des processus de combustion, de gazéification, d'hydrogénation, de cokéfaction, etc.

Pour construire le modèle de la molécule « moyenne » de pétrole, la seule composition élémentaire ne suffit pas, même si elle est complétée par les résultats d'autres analyses chimiques et physico-chimiques: les composés qui constituent le pétrole sont trop divers. Mais pour les fractions étroites, surtout pour les huiles et les résidus, où il est pratiquement impossible d'isoler les composés individuels, les données sur la composition élémentaire, associées à l'analyse structurale de groupe, permettent d'élargir de façon considérable les connaissances sur la structure des molécules formant ces fractions.

Les détails sur la teneur en différents éléments et surtout en soufre, en azote et en oxygène sont donnés dans le *Chapitre 10*.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène se fait par combustion continue de la masse organique pétrolière dans un courant d'oxygène jusqu'à l'obtention du gaz carbonique et de l'eau. Ces derniers sont captés, et l'on calcule d'après leur quantité la teneur en ces deux éléments. On fait tout pour que la combustion soit complète (CO formé est oxydé en CO_2) et que les produits de combustion soient exempts d'oxyges de soufre, d'halogènes et d'autres corps étrangers.

On se sert de plusieurs méthodes différentes pour doser le soufre. Dans le cas des produits légers, on applique soit le procédé à la lampe, soit la combustion dans un tube de quartz. Pour les produits moyens et lourds la meilleure méthode est celle par lavage du condensat après combustion en bombe calorimétrique.

La *méthode à la lampe* consiste à brûler l'échantillon dans une lampe spéciale avec une flamme non fuligineuse et à capter le gaz sulfureux formé dans les adsorbeurs à solution de soude. Puis, par titrage de l'excès de soude, on détermine sa quantité consommée pour la fixation du gaz sulfureux et on calcule la quantité du soufre.

La *méthode par combustion en tube* part du même principe que la précédente. Seulement, le gaz sulfureux qui résulte de la combustion est oxydé par le peroxyde d'hydrogène en anhydride sulfureux, puis on procède comme précédemment.

Le principe de la *méthode à la bombe calorimétrique* est le suivant. On verse dans une bombe calorimétrique 10 cm^3 d'eau distillée avant d'y brûler le produit analysé. Ensuite la bombe est rincée et les lavures rassemblées dans un tube à essai, acidifiées et bouillies pour éliminer CO_2; après on y ajoute du chlorure de baryum. Le sulfate de baryum précipité est séparé, séché. D'après sa masse on trouve la teneur en soufre.

L'azote est dosé par la méthode de Dumas ou par celle de Kjeldahl. La *méthode de Dumas* est basée sur l'oxydation du produit pétrolier à l'aide d'un oxydant solide (oxyde cuivrique) dans le courant de CO_2. Les oxydes d'azote formés au cours de la réaction sont réduits par le cuivre en azote qui est capté après absorption de CO_2. En partant de son volume, on détermine la quantité d'azote dans le

produit. Dans la *méthode de Kjeldahl* le produit pétrolier est oxydé par l'acide sulfurique concentré. Il se forme du sulfate d'ammonium, dont l'azote est isolé par traitement alcalin sous forme d'ammoniac, ce dernier étant capté par une solution titrée d'acide.

Ordinairement, on détermine le pourcentage d'oxygène en soustrayant des 100 % les pourcentages de tous les autres éléments. Ce procédé est peu précis, car toutes les erreurs commises lors des dosages précédents se répercutent sur son résultat. Il existe des méthodes directes de dosage de l'oxygène, mais elles non plus ne sont pas précises.

Méthodes de détermination de la composition de groupe des produits pétroliers

Même les fractions pétrolières étroites sont des mélanges assez complexes d'hydrocarbures et de leurs dérivés hétéroatomiques.

A l'heure actuelle, il est devenu possible de séparer les fractions étroites essence et même kérosène en hydrocarbures individuels: cela se fait au moyen de la chromatographie gaz-liquide. Malgré la rapidité relative de l'analyse chromatographique, l'interprétation et le calcul des chromatogrammes de ces mélanges complexes présentent une tâche très laborieuse. Souvent, dans la pratique industrielle, une analyse aussi détaillée n'est pas nécessaire: il suffit de connaître la quantité totale d'hydrocarbures de chaque classe.

L'industrie pétrolière connaît depuis assez longtemps un certain nombre de méthodes qui permettent de déterminer la teneur en telles ou telles classes d'hydrocarbures (composition de groupe pour les essences et composition de groupe structurale pour les huiles et les résidus lourds). Ces méthodes peuvent être chimiques, physico-chimiques, mixtes ou physiques.

Les *méthodes chimiques* prévoient une action chimique du réactif sur les hydrocarbures d'une classe déterminée (arènes ou alcènes), dont la quantité est révélée par la variation du volume ou par la quantité des produits issus de la réaction. Ce sont, par exemple, la nitration et la sulfonation.

Les *méthodes physico-chimiques* sont l'extraction et l'adsorption: par exemple, l'extraction des arènes par le gaz sulfureux, par le sulfate de diméthyle, par l'aniline, etc.; l'adsorption de ces hydrocarbures sur le silicagel.

Les *méthodes mixtes* sont les plus précises et les plus répandues. Elles consistent à utiliser ensemble deux procédés quelconques: élimination des arènes par une méthode chimique ou physico-chimique et la détermination des constantes du produit analysé (densité, indice de réfraction, variation des températures critiques de dissolution dans d'autres liquides, etc.) avant et après l'élimination des arènes.

Les *méthodes physiques* concernent essentiellement les propriétés optiques.

L'analyse de la composition de groupe des fractions huiles est moins simple. Avec l'augmentation de la masse moléculaire les produits pétroliers renferment toujours plus de structures hybrides, les différences entre classes s'estompant en même temps.

Les méthodes précitées sont destinées non seulement à déterminer les quantités d'arènes, de cycloalcanes et d'alcanes dans un produit donné, mais aussi à examiner les combinaisons hybrides du point de vue de leur teneur en différentes unités structurales (noyaux aromatiques et alicycliques, substituants alcoyles).

On utilise à ces fins les mêmes procédés: emploi combiné de méthodes physico-chimiques, chimiques et physiques, en recourant aussi aux équations empiriques et aux abaques.

Composition de groupe des essences

Le dosage des arènes dans les essences se fait, en règle générale, par la *méthode mixte des points d'aniline.*

La méthode consiste à calculer la teneur en arènes (A, % massiques) en partant des variations de températures critiques de la dissolution mutuelle des volumes égaux d'essence et d'aniline (point d'aniline) avant et après l'élimination des arènes:

$$A = K (t_2 - t_1)$$

où K est le coefficient théorique qui correspond au taux d'arènes dans un produit donné provoquant l'abaissement du point d'aniline d'un degré Celsius;

t_1 et t_2 sont, respectivement, les points d'aniline du produit initial et du produit désaromatisé, en degrés Celsius.

La valeur de K est fonction de la nature des arènes et de leurs taux respectifs. En analysant les essences, il faut donc les distiller au préalable (à l'aide d'un matras à déflegmateur) pour obtenir les fractions étroites: benzènes (60 à 95 °C), toluènes (95 à 122 °C), xylènes (122 à 155 °C) et résidus. Les teneurs en arènes sont déterminées pour chacune de ces fractions.

La valeur de K varie suivant ces fractions de la façon suivante.

Fraction (°C)	60-95	95-122	122-155	155-175
Taux d'arènes (en % massiques)				
moins de 20	1,20	1,22	1,30	1,40
20 à 40	1,18	1,20	1,22	1,30

Lors de l'analyse des essences-solvants à faible teneur en arènes (1,5, 3,0 et 5,0 %), les valeurs de K sont, respectivement, 1,00, 1,16 et 1,17.

La teneur en arènes (A) de l'essence est trouvée à l'aide de la formule

$$A = (A_1B_1 + A_2B_2 + \ldots + A_nB_n)/100$$

où A_1, A_2 ... sont les teneurs en hydrocarbures des fractions isolées (% massiques);
B_1, B_2 ... sont les pourcentages massiques respectifs de ces fractions dans l'essence totale.

La détermination de la composition de groupe de l'essence par la méthode des points d'aniline suppose la séparation des arènes contenus dans le produit initial. Cela est possible chimiquement: sulfonation par l'acide sulfurique à 100 %, ou bien par un procédé physico-chimique : chromatographie sur silicagel. Le deuxième procédé est plus rapide et plus simple.

Composition de groupe structurale des fractions kérosène et huiles

On dispose actuellement de plusieurs méthodes d'analyse qui donnent la possibilité de juger, en première approximation, de la structure des hydrocarbures hybrides faisant partie des fractions pétrolières intermédiaires et lourdes. Ces méthodes reposent sur les résultats de l'étude d'un grand nombre d'hydrocarbures individuels et de leurs mélanges. Les données expérimentales accumulées ont permis de trouver des corrélations entre la répartition du carbone parmi les différents fragments structuraux d'une molécule et les constantes physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges. Ces méthodes, basées sur un calcul empirique, ne peuvent prétendre à une bonne précision. Néanmoins, c'est actuellement le moyen le plus pratique d'analyser les fractions pétrolières en question.

Méthode *n-d-M* (indice de réfraction-densité-masse moléculaire). Cette méthode, mise au point en 1954 par Van Ness et Van Westen, permet de déterminer la distribution du carbone et les taux des cycles dans les fractions pétrolières exemptes d'alcènes. Elle donne une idée de la molécule « moyenne » de chaque fraction, qui renferme le carbone des noyaux aromatiques et alicycliques, ainsi que celui des structures aliphatiques saturées. Ce dernier comprend, à côté du carbone des alcanes, celui des substituants alcoyles portés par les noyaux alicycliques ou aromatiques. La somme de toutes les « formes » du carbone est égale à 100 %.

Déterminer le « taux des cycles », c'est trouver le nombre de noyaux aromatiques et alicycliques dans la molécule moyenne, ou bien leur moyenne pour la fraction.

La méthode présente l'inconvénient d'avoir à faire deux admissions : 1° tous les noyaux (aromatiques comme alicycliques) sont hexagonaux; 2° tous les cycles sont à l'état catocondensé.

Ces admissions (d'ailleurs, tout à fait justifiées) sont nécessaires pour pouvoir obtenir les valeurs moyennes statistiques.

Pour déterminer la composition de groupe structurale d'un produit pétrolier à l'aide de la méthode *n-d-M*, il est nécessaire de connaître son indice de réfraction (à $\pm 0{,}0001$ près), sa densité (à $\pm 0{,}0002$ près) et sa masse moléculaire (à ± 3 % près). Le calcul est fait alors comme suit.

Fractions liquides (constantes déterminées à 20 °C)	*Fractions solides* (constantes déterminées à 70 °C)
Pour les valeurs élevées de C_A, C_{an}, K_A, K_{tot}	
$C_A = 3660\ 1/M + 430\ (2{,}51\Delta n - \Delta d)$	$C_A = 3660\ 1/M + 410\ (2{,}72\Delta n - \Delta d)$
$C_{an} = 10\ 000\ 1/M + 820\ (\Delta d - 1{,}11\Delta n)$	$C_{an} = 11\ 500\ 1/M + 775\ (\Delta d - 1{,}11\Delta n)$
$K_A = 0{,}44 + 0{,}055M\ (2{,}51\Delta n - \Delta d)$	$K_A = 0{,}41 + 0{,}055M\ (2{,}42\Delta n - \Delta d)$
$K_{tot} = 1{,}33 + 0{,}146M\ (\Delta d - 1{,}11\Delta n)$	$K_{tot} = 1{,}55 + 0{,}146M\ (\Delta d - 1{,}11\Delta n)$
Pour les petites valeurs de C_A, C_{an}, K_A, K_{tot}	
$C_A = 3660\ 1/M + 670\ (2{,}51\Delta n - \Delta d)$	$C_A = 3660\ 1/M + 720\ (2{,}42\Delta n - \Delta d)$
$C_{an} = 10\ 600\ 1/M + 1440\ (\Delta d - 1{,}11\Delta n)$	$C_{an} = 12\ 100\ 1/M + 1400\ (\Delta d - 1{,}11\Delta n)$
$K_A = 0{,}44 + 0{,}80M\ (2{,}51\Delta n - \Delta d)$	$K_A = 0{,}41 + 0{,}080M\ (2{,}42\Delta n - \Delta d)$
$K_{tot} = 1{,}33 + 0{,}180M\ (\Delta d - 1{,}11\Delta n)$	$K_{tot} = 1{,}55 + 0{,}180M\ (\Delta d - 1{,}11\Delta n)$

où C_A est la teneur en carbone des structures aromatiques, en % (massiques);
C_{an} la teneur en carbone des structures annelées, en % (massiques);
K_A le nombre moyen de cycles aromatiques de la molécule;
K_{tot} le nombre total moyen de noyaux aromatiques et alicycliques de la molécule.

On considère que les valeurs de C_A, C_{an}, K_A et K_{tot} sont élevées, lorsque la somme algébrique des expressions entre parenthèses ($\Delta n - \Delta d$) est positive. Si elle négative, le calcul est à faire d'après les formules pour les petites valeurs de ces paramètres.

Les facteurs Δn et Δd utilisés dans le calcul sont les différences entre les caractéristiques correspondantes du produit concerné et d'un hydrocarbure saturé hypothétique de structure normale:

Pour les fractions liquides	Pour les fractions solides
$\Delta n = n_D^{20} - 1{,}4750$	$\Delta n = n_D^{20} - 1{,}4600$
$\Delta d = \rho_4^{20} - 0{,}8510$	$\Delta d = \rho_4^{20} - 0{,}8280$

Le taux du carbone des structures alicycliques est trouvé en faisant la différence.

Références

Белянин Б. В., Эрих В. Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа (Analyse industrielle des produits pétroliers et du gaz). Л., Химия, 1975.

Богомолов А. И., Хатьинцева Л. И. Руководство по анализу нефтей (Analyse des pétroles). Л., Недра, 1966.

Исагулянц В. И., Егорова Г. М. Химия нефти (Chimie du pétrole). М., Химия, 1965.

Рыбак Б. М. Анализ нефтепродуктов (Analyse des produits pétroliers). М., Гостоптехиздат, 1962.

CHAPITRE 5

SÉPARATION DES CONSTITUANTS ET ÉTUDE DE LA COMPOSITION DU PÉTROLE ET DU GAZ

Les pétroles de gisements divers peuvent présenter des différences considérables au point de vue de leur composition et de leurs propriétés. Connaissant la composition chimique et fractionnée d'un pétrole, on peut choisir la meilleure combinaison de procédés de transformation, les simuler et, aussi, calculer la puissance des installations appropriées.

Le développement des techniques physico-chimiques modernes de séparation et d'analyse de mélanges complexes a permis de passer de la détermination de la composition élémentaire des pétroles et de l'isolement de telle ou telle fraction à l'étude de la composition de groupe et, récemment, de la composition individuelle des fractions pétrolières. Il est devenu possible d'examiner la composition individuelle du gaz et des fractions essence (jusqu'à C_{10}). On a effectué la séparation en groupes et une identification partielle des constituants des fractions kérosène et gaz-oil (jusqu'à C_{20}). Au niveau des fractions macromoléculaires (C_{21} et plus) on n'a pu identifier, jusqu'à présent, que quelques composés individuels. La séparation de groupe de ces fractions renfermant des structures hybrides diverses, est aussi un problème assez compliqué que l'on n'a pas encore résolu tout à fait.

Pour faciliter l'analyse des pétroles et des produits de leur transformation, on a recours aux diverses techniques de séparation préalable des composants hydrocarbonés et hétéroatomiques aussi bien d'après leurs masses moléculaires que d'après les types de molécules.

On distingue les méthodes chimiques et physiques de séparation des composants du pétrole et du gaz. Les procédés chimiques sont basés sur les variations de réactivité des composants à séparer. Les procédés physiques utilisent les variations de concentrations dans les phases équilibrées coexistantes (*Tableau 5.1*).

Les méthodes de séparation, où la variation de concentration des corps en phases coexistantes n'est provoquée que par un apport d'énergie, ont reçu le nom de *techniques simples*. Les *techniques complexes*

Tableau 5.1

Méthodes physiques de séparation des composants du pétrole, du gaz et des produits de leur transformation

Phases	Techniques simples	Techniques complexes
Gaz-gaz	Diffusion à travers les membranes	Diffusion avec gaz-porteur
Gaz-liquide	Distillation et rectification	Rectification azéotropique Rectification extractive Distillation à vapeur d'eau. Absorption
Gaz-solide	Sublimation	Adsorption
Liquide-liquide	Diffusion thermique Diffusion à travers les membranes	Extraction
Liquide-solide	Cristallisation	Adsorption Cristallisation extractive Cristallisation adductive

sont celles qui utilisent des substances supplémentaires qui amplifient les différences de composition entre phases. Parmi les méthodes physiques, on trouve également les différentes versions de la chromatographie.

Maintenant nous allons exposer brièvement le principe et les possibilités d'application des méthodes énumérées de séparation des composants du pétrole et du gaz, ainsi que les éléments des techniques physico-chimiques actuelles permettant leur identification et analyse.

5.1. Distillation

La *distillation* sous ses différentes formes et la *rectification* gardent leur importance en tant que procédés de séparation des composants du pétrole et des produits dérivés suivant leurs masses moléculaires. Aucune analyse des pétroles ne peut se passer du fractionnement sous pression normale ou sous vide.

La séparation des hydrocarbures est possible par rectification sous différentes pressions. Ainsi, dans la rectification sous vide le point d'ébullition des cyclanes baisse plus vite que celui des alcanes normaux à ébullition voisine, ce qui permet de les séparer.

Pour examiner les fractions comportant les hydrocarbures à point d'ébullition élevé (C_{20} et plus), on peut procéder à la distillation moléculaire. Au cours de la distillation ordinaire les molécules évaporées de la surface du liquide chauffé s'entrechoquent et sont en partie renvoyées vers la surface d'évaporation en se condensant: on

est donc obligé de dépenser une énergie supplémentaire, d'élever la température du système. La distillation moléculaire est conduite sous un vide poussé (pression résiduelle $<0,1$ Pa). La distance séparant les surfaces d'évaporation et de condensation est petite (10 à 30 mm), inférieure à la longueur de libre parcours des molécules. Les molécules évaporées n'entrent plus en collision, atteignant le condenseur sans dépenser trop d'énergie, ce qui permet de distiller les corps à une température inférieure à leur point d'ébullition.

La rectification est en plus utilisée pour stabiliser l'essence — éliminer les gaz qui y sont dissous — ainsi que pour la séparer en fractions étroites.

La séparation des mélanges constitués par des corps à points d'ébullition voisins, tels les arènes C_8, se fait par rectification ultra-nette, caractérisée par un nombre élevé de plateaux et par un reflux plus multiple.

L'efficacité d'une colonne de rectification ou, autrement dit, la possibilité d'obtenir les produits de la pureté voulue, dépend du coefficient de volatilité relative (α) des composants à séparer. Les systèmes d'hydrocarbures peuvent être considérés, en première approximation, comme parfaits, donc vérifiant la *loi de Raoult*. Dans ce cas

$$\alpha = P_1^0/P_2^0 \qquad (5.1)$$

où P_1^0, P_2^0 sont les pressions de vapeur saturée des composants à la température du système.

Ainsi, les arènes C_8 sont séparés de l'isomère au point d'ébullition maximal, l'*o*-xylène (le coefficient de volatilité relative α pour le couple déterminant *m*-xylène et *o*-xylène à 180 °C étant égal à 1,135) dans une colonne à 150-200 plateaux, la multiplicité de reflux s'élevant à 7-9. Dans ces conditions l'*o*-xylène obtenu est pur à quelque 99 %.

Pour séparer l'éthylbenzène des xylènes ($\alpha = 1,05$ à 180 °C pour le couple déterminant *p*-xylène et éthylbenzène), on utilise plusieurs colonnes successives qui possèdent en tout 300 à 400 plateaux, alors que la multiplicité de reflux atteint ≈ 100.

Outre la séparation des gaz par absorption, on applique la rectification à basse température qui utilise comme agents frigorifiques l'ammoniac ou le propane.

La rectification est très employée dans la pétrochimie comme procédé de séparation et d'épuration des divers produits de la synthèse pétrochimique. Plus un procédé industriel est sélectif, plus le rôle de la rectification est important. Il est parfois possible de la substituer à des méthodes plus complexes: extraction, rectification extractive ou azéotropique.

5.2. Rectification azéotropique et extractive, extraction, absorption

La séparation des fractions pétrolières suivant les types de molécules, l'isolement des arènes, des alcynes et des alcadiènes à partir des produits de traitement du pétrole sont peu efficaces et souvent pratiquement impossibles par rectification ordinaire à cause des points d'ébullition voisins des composants et de la formation d'azéotropes. Ainsi, le benzène forme des azéotropes avec le cyclohexane et le cyclohexène, le méthylcyclopentane et les isoheptanes. Pour séparer de tels mélanges d'hydrocarbures, on applique fréquemment l'*extraction*, l'*absorption*, la *rectification extractive* et *azéotropique*. Le point commun de tous ces procédés est l'utilisation de *solvants sélectifs* qui agissent sur les hydrocarbures à séparer en dépensant une énergie variable.

L'introduction d'un solvant polaire dans le mélange d'hydrocarbures rend le système imparfait, et le coefficient de volatilité relative des composants à séparer en présence d'agent de séparation (α_s) devient alors

$$\alpha_s = \gamma_1 P_1^0 / \gamma_2 P_2^0 \tag{5.2}$$

où γ_1 et γ_2 sont les coefficients d'activité des composants.

La variation de la volatilité relative des composants est déterminée par la sélectivité S du solvant:

$$S = \alpha_s/\alpha = \gamma_1/\gamma_2 \tag{5.3}$$

Les valeurs des coefficients d'activité sont avant tout fonction des énergies d'interaction moléculaire:

$$\log \gamma_A = K\,(E_{AA} + E_{CC} - 2E_{AC}) \tag{5.4}$$

γ_A étant le coefficient d'activité de l'hydrocarbure A dans le solvant C;

K la constante dépendant du rapport des volumes moléculaires de l'hydrocarbure et du solvant;

E_{AA}, E_{CC}, E_{AC} les énergies d'interaction moléculaire hydrocarbure-hydrocarbure, solvant-solvant et hydrocarbure-solvant.

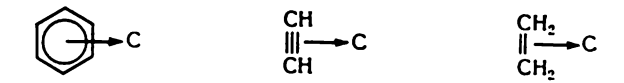
Les valeurs des coefficients d'activité des hydrocarbures appartenant à des séries homologues différentes (et ayant le même nombre de carbones dans la molécule) varient dans les solvants polaires dans l'ordre approximatif suivant:

alcanes > cycloalcanes > alcènes > alcadiènes > alcynes > > arènes

Cette variation des coefficients d'activité en fonction de la nature des hydrocarbures s'explique, selon (5.4), par l'accroissement, dans

le même ordre, des forces d'attraction entre les molécules d'hydrocarbures et celles de solvant.

A la différence des hydrocarbures saturés, les alcènes, les alcynes et les arènes présentent une interaction spécifique, due à leurs électrons π : formation de complexes π avec les molécules de solvants accepteurs d'électrons C :



La stabilité des complexes π croît avec le pouvoir négatogène des molécules d'hydrocarbure et, aussi, avec l'augmentation de la non-homogénéité de la distribution des charges dans les molécules de solvant. Certains complexes π sont stables à tel point qu'ils possèdent même des températures de fusion caractéristiques : par exemple, les complexes formés par les arènes avec l'acide picrique, la trinitro-2,4,7 fluorénone ou le pentafluoronitrobenzène.

Une autre interaction spécifique est la formation de liaisons hydrogène qui est particulièrement caractéristique des α-alcynes et des solvants protoniques.

C'est dans le même ordre, au fur et à mesure que l'on passe des alcanes aux arènes, qu'augmente la polarisabilité par unité de volume des molécules et, par conséquent, les forces de Van der Waals (en particulier, l'énergie d'interaction inductive).

La sélectivité d'un solvant est d'autant plus élevée que la différence d'énergie d'interaction entre les hydrocarbures à séparer et les molécules de solvant est plus considérable. La sélectivité augmente avec l'abaissement de la température (meilleure stabilité des complexes π) et avec l'élévation de la concentration du solvant dans le système. La sélectivité maximale à température donnée correspond à la dilution infinie des hydrocarbures :

$$S_{max} = \gamma_1^0 / \gamma_2^0 \tag{5.5}$$

où γ_1^0 et γ_2^0 sont les coefficients d'activité des hydrocarbures lors de leur dilution infinie par le solvant.

La quantité S_{max} s'avère utile, lorsqu'on a à comparer la sélectivité de plusieurs solvants différents dans les procédés d'extraction, d'absorption, de rectification extractive et azéotropique. Ainsi, le *Tableau 5.2* présente les valeurs de la sélectivité par rapport au système hexane-benzène pour quelques meilleurs agents de séparation industriels.

Les solvants sélectifs sont utilisés pour dissoudre les hydrocarbures aromatiques ou non saturés dans les procédés d'extraction et d'absorption, ils relèvent les coefficients de volatilité relative des

Tableau 5.2

Coefficients d'activité de l'hexane (γ_H^0) et du benzène (γ_B^0) et la sélectivité de quelques solvants à 60 °C

Solvant	γ_H^0	γ_B^0	$S = \gamma_H^0/\gamma_B^0$
Acétone	5,1	1,6	3,2
Méthanol	19	5,8	3,3
Acétonitrile	15,8	2,6	6,0
Phénol	12,0	2,5	4,8
Furfurol	18	2,6	6,9
Diméthylformamide	11,5	1,4	8,3
N-Méthylpyrrolidone-2	8,6	1,0	8,6
N-Formylmorpholine (50 °C)	37,8	1,95	19,4
Ethylèneglycol	300	20	15
Diéthylèneglycol	64	6,5	9,8
Triéthylèneglycol	40,5	4,2	9,6
Diméthylsulfoxyde	39	3,05	12,8
Sulfolane	48	2,45	19,6

hydrocarbures saturés lors de la rectification extractive et azéotropique.

Dans le cas de la rectification azéotropique — par exemple, séparation et épuration des arènes (benzène, toluène, xylènes) mélangés aux hydrocarbures saturés — les solvants utilisés peuvent présenter un point d'ébullition assez bas: acétone, méthanol, acétonitrile.

Selon les conditions de la formation des azéotropes, un système est azéotrope si le coefficient d'activité limite (γ_1^0) de l'hydrocarbure dans le solvant est supérieur en valeur au rapport des pressions de vapeur saturée du solvant et de l'hydrocarbure:

$$\gamma_1^0 > P_C^0/P_1^0 \qquad (5.6)$$

Il découle de l'inégalité (5.6) que la formation d'un azéotrope est d'autant plus probable que le système hydrocarbure-solvant est moins parfait et que les pressions de vapeur saturée des composants sont plus voisines.

Les solvants énumérés ci-dessus ont les points d'ébullition proches de ceux des hydrocarbures à séparer et, en règle générale, ne forment des mélanges azéotropes qu'avec les hydrocarbures saturés C_6 à C_8. Il arrive parfois qu'un solvant forme un tel mélange avec des hydrocarbures aromatiques, mais le système est alors moins éloigné du système idéal. La pression totale qui est la somme des pressions partielles des composants

$$P = p_1 + p_C = \gamma_1 P_1^0 X_1 + \gamma_C P_C^0 (1 - X_1) \qquad (5.7)$$

s'en trouve diminuée, et la température d'ébullition d'un tel azéotrope est donc plus élevée que celle des mélanges azéotropes où interviennent les hydrocarbures saturés. Ainsi, l'acétonitrile forme des azéotropes avec deux hydrocarbures à points d'ébullition voisins : le cyclohexane et le benzène. Pourtant, le point d'ébullition de l'azéotrope cyclohexane-acétonitrile est égal à 62 °C et celui de l'azéotrope benzène-acétonitrile à 74 °C. La différence de températures d'ébullition entre les deux azéotropes $\Delta t = 12$ °C permet d'effectuer la séparation du mélange benzène-cyclohexane par rectification azéotropique.

A l'heure actuelle, la *rectification azéotropique* ne trouve qu'un emploi limité en tant que procédé de séparation des hydrocarbures à cause des inconvénients qui lui sont propres : choix réduit des solvants, limité par la condition (5.6) ; sélectivité plutôt mauvaise des solvants utilisés ; consommation de chaleur supplémentaire pour évaporer le solvant ; technologie assez complexe. Le procédé est rentable là où il s'agit de débarrasser le produit fini des impuretés que l'on peut distiller en présence d'une quantité relativement faible de composant formant azéotrope.

Pour la *rectification extractive* on utilise des solvants à points d'ébullition plus élevés sans qu'il y ait formation d'azéotropes avec les hydrocarbures à séparer. Pour cela, il faut que le point d'ébullition du solvant soit, généralement, supérieur à ceux des composants du mélange de 50 °C ou plus.

Lors de la rectification azéotropique, la teneur en solvant du système est fonction de la composition des azéotropes et souvent elle est trop faible, ce qui rend la séparation moins efficace. Par contre, dans la rectification extractive la concentration du solvant envoyé en tête de colonne est normalement assez élevée (70 à 80 % massiques) et la séparation est donc plus efficace.

On utilise parfois les mêmes produits pour séparer des hydrocarbures soit par rectification azéotropique, soit par rectification extractive. L'acétonitrile qui est un des plus sélectifs parmi les agents azéotropes employés pour la séparation des hydrocarbures aromatiques, trouve en même temps un large usage industriel dans le procédé de rectification extractive appliqué à la séparation du butadiène de la fraction C_4 issue de la pyrolyse ou de la déshydrogénation. A côté de l'acétonitrile, on utilise, pour isoler le butadiène, le diméthylformamide et la *N*-méthylpyrrolidone. La rectification extractive utilisant les mêmes solvants est également appliquée à la séparation de l'isoprène à partir de produits de la déshydrogénation des mélanges isopentane-isoamylène.

Une série de solvants (*N*-formylmorpholine, *N*-méthylpyrrolidone, diméthylformamide) qui associent une bonne sélectivité à un pouvoir dissolvant élevé vis-à-vis des hydrocarbures, s'emploient en vue de séparer les arènes mélangés à des hydrocarbures saturés

(produits de la pyrolyse, du reformage catalytique), toujours par rectification extractive. Le pouvoir dissolvant élevé de ces produits se traduit par les valeurs relativement faibles des coefficients d'activité des hydrocarbures (v. *Tableau 5.2*). Ce dernier détail est bien important, car une des conditions du bon rendement du procédé de rectification extractive est l'absence de démixtion du liquide sur les plateaux de la colonne.

Des solvants moins forts (qui sont, en règle générale, plus sélectifs) — sulfolane, di, tri et tétraéthylèneglycol, diméthylsulfoxyde, mélange *N*-méthylpyrrolidone-éthylèneglycol — sont utilisés par l'industrie en tant qu'agents d'extraction des arènes. L'*extraction* présente l'avantage de pouvoir isoler l'ensemble des arènes C_6 à C_8 à partir de la fraction 62-140 °C de reformage catalytique, alors que la rectification extractive n'est possible qu'après avoir séparé cette fraction en fractions plus étroites: benzène, toluène et xylène. Cela est nécessaire du fait que, comme il découle de (5.2), la volatilité des hydrocarbures soumis à la rectification extractive est déterminée non seulement par les valeurs des coefficients d'activité, mais aussi par la pression de vapeur saturée. Les hydrocarbures saturés haut-bouillants (par exemple, en C_8-C_9) peuvent posséder, même en présence de solvant, une volatilité inférieure à celle du benzène.

Le défaut de l'extraction est le fait de ne pas pouvoir disposer d'un nombre élevé d'étages de contact théoriques. L'efficacité des colonnes d'extraction et des extracteurs à disque rotatif ne va pas au-delà de 10 étages théoriques, alors que les colonnes de rectification extractive possèdent parfois plus de 100 plateaux théoriques. C'est la principale raison pour laquelle l'extraction n'est pas appliquée à l'échelle industrielle à la séparation du butadiène et de l'isoprène contenus dans les fractions C_4 et C_5.

L'extraction par le phénol et par le furfurol est utilisée dans l'épuration sélective des huiles de pétrole afin de les débarrasser des arènes polycycliques et des composés hétérocycliques à faible indice de viscosité, qui altèrent les propriétés des huiles. La production des huiles de résidu comporte le désasphaltage préalable du goudron: élimination des résines et des asphaltènes. Les composants des huiles sont extraits par des solvants non polaires (propane liquide, etc.) et séparés des asphaltènes.

Il est possible d'appliquer l'extraction par solvants polaires à la séparation des arènes à un, deux et trois cycles. Il a été proposé de débarrasser les fractions pétrolières des matières sulfurées (particulièrement, des sulfures) par une extraction à deux étapes utilisant l'acide sulfurique de concentrations différentes. L'extraction acide permet d'isoler les bases azotées, les porphyrines. L'extraction a donc aussi une application analytique.

Le procédé *d'absorption* est d'un usage fréquent lors de la séparation des gaz. Le dégazolinage du gaz associé au pétrole et du gaz

naturel se fait par absorption à l'aide de solvants non polaires: fractions hydrocarbures. Le procédé est conduit soit à la température ambiante, soit à $\approx$ —40 °C en utilisant des agents frigorifiques. Cette dernière option est plus rentable, car on peut employer comme absorbant des fractions essence de moindre masse moléculaire, moins visqueuses, ce qui rend la séparation plus efficace et réduit la consommation d'absorbant.

L'industrie utilise l'absorption par solvants sélectifs polaires pour isoler l'acétylène des produits de la pyrolyse oxydante du méthane. L'absorption par solvants très sélectifs — *N*-méthylpyrrolidone, diméthylformamide — est conduite à une haute température. Pour absorber l'acétylène, des solvants moins sélectifs sont également de mise: acétone, méthanol, ammoniac; mais on est alors obligé, pour élever la sélectivité, de conduire le procédé à basse température en utilisant des agents frigorifiques.

5.3. Adsorption

Certaines substances présentes dans le pétrole et les produits pétroliers sont séparables avec une meilleure sélectivité par emploi d'*adsorbants* plutôt qu'à l'aide de solvants sélectifs. La structure des adsorbants solides permet de localiser et d'orienter à la surface des champs de force plus intenses qu'en cas de solutions dans solvants polaires.

Ainsi, les alcènes sont un peu mieux solubles dans les solvants sélectifs que les alcanes de la même masse moléculaire. Il est donc possible de les séparer par extraction. Mais, dans les séries homologues, la solubilité des hydrocarbures dans les solvants polaires décroît parallèlement à l'augmentation de la masse moléculaire. Lorsqu'on a affaire aux mélanges comportant beaucoup de fractions, les solubilités des alcènes et des alcanes se recouvrent mutuellement, et l'extraction s'avère pratiquement impuissante. C'est alors que l'adsorption vient à l'aide.

On sépare les fractions pétrolières par groupes de composés en utilisant comme adsorbants silicagel, alumine activée, charbon actif.

Les *silicagels* sont des composés macromoléculaires minéraux, de composition variable; leur molécule renferme une ossature faite de silicium et d'oxygène et portant des hydroxyles. On en fabrique plusieurs types qui se distinguent les uns des autres par la forme et la taille des grains, ainsi que par les diamètres prépondérants des pores. Il existe ainsi des silicagels à gros grains et à pores fins, d'autres silicagels à pores fins et à gros pores. Le choix du type approprié est fait en fonction de la taille des molécules des composants à adsorber. Les silicagels à gros pores conviennent pour la séparation

et l'analyse des fractions kérosène et huiles de graissage, ceux à pores fins sont appliqués au dessèchement des hydrocarbures.

L'adsorbabilité sur adsorbants polaires (silicagel, γ-Al_2O_3, etc.) est d'autant meilleure que le moment dipolaire ou la constante diélectrique du corps sont plus élevés. Les centres actifs de la surface du silicagel agissent de façon spécifique sur les composants hétéroatomiques des fractions pétrolières, ainsi que sur les arènes, beaucoup mieux sorbables que les alcanes et les cycloalcanes. L'adsorption sur silicagel permet également de séparer les arènes mono, bi et tricycliques.

L'*oxyde d'aluminium* (*alumine*), dans sa variété γ (résultant du chauffage de l'hydroxyde et de sels d'aluminium à 600-900 °C), permet une adsorption sélective des alcènes qui sont ainsi séparés des alcanes.

Le principal domaine d'application du *charbon actif* qui est un adsorbant non polaire est l'analyse des mélanges gazeux, mais aussi des séparations fines, par exemple, l'isolement des alcano-cycloalcanes des fractions huiles de graissage. L'adsorbabilité sur les adsorbants non polaires qui agissent sur les composants à séparer de façon non spécifique, croît parallèlement à la polarisabilité des corps.

Les adsorbants que nous venons de mentionner ne possèdent pas une structure cristalline ordonnée et leur porosité n'est pas homogène. La gamme des diamètres des pores est soit étroite (entre 2 et 5 nm), soit très large (par exemple, chez le charbon actif où elle va de deux à quelques centaines de nanomètres). Les pores de tels adsorbants sont accessibles aux corps de très divers volumes et formes moléculaires.

Il y a pourtant un groupe d'adsorbants, dits *zéolites*, qui ont des pores homogènes et qui ne peuvent adsorber aucune molécule, dont la taille est supérieure au diamètre des pores. Compte tenu de leurs propriétés, on les appelle souvent *tamis moléculaires*. Leur nom de zéolites (du grec *zein*, bouillir, *lithos*, pierre, « pierre bouillante ») date du XVIII[e] siècle et caractérise la faculté des zéolites naturelles de gonfler sous l'effet du chauffage par dégagement de l'eau depuis le cristallohydrate. L'adsorption sélective de quelques corps à la taille moléculaire critique ne dépassant pas 0,5 nm avait été établie en 1925 pour une zéolite naturelle, la chabazite. En 1948, sont obtenues les premières zéolites artificielles.

Les zéolites sont des alumosilicates hydratés de composition $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot x\ SiO_2 \cdot y\ H_2O$, où n est la valence du cation, $x \geqslant 2$. Comme cations, les zéolites renferment des éléments des colonnes I et II (en particulier, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba). L'industrie fabrique les zéolites de différents types structuraux : A ($x = 2$ dans la formule générale des zéolites), X ($x = 2,4$ à $2,8$) et Y ($x = 5$).

La structure des zéolites est formée par les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 réunis par les ions oxygène communs en un réseau tridimen-

sionnel. La substitution de Al^{3+} à Si fait apparaître une charge négative excédentaire qui est neutralisée par un cation métallique alcalin ou alcalinoterreux logé dans les creux de la structure. Les zéolites possèdent des cavités grandes et petites de forme quasi sphérique, dont les diamètres sont respectivement égaux à 1,19 et à 0,66 nm. Ces cavités sont reliées par des canaux étroits — fenêtres — dont la dimension détermine les caractéristiques du tamis moléculaire zéolitique. Le diamètre effectif des fenêtres varie suivant le type de zéolite et la nature du cation.

La classification des zéolites en usage en U.R.S.S. prévoit que soit indiqué le cation prédominant du réseau zéolitique et le type du réseau cristallin. Aux Etats-Unis et quelques autres pays, on indique le diamètre des fenêtres d'entrée et le type de réseau. Il faut dire que les données relatives au diamètre effectif des zéolites du type X divergent sensiblement suivant les auteurs.

On trouvera ci-dessous le diamètre effectif des fenêtres pour les zéolites de différents types.

U.R.S.S.	Etats-Unis	*d*, en nm
KA	3A	0.3
NaA	4A	0,4
CaA	5A	0.5
CaX	10X	0,8 *
NaX	13X	0,9 *

* Selon Doubinine.

Une zéolite n'adsorbe que les molécules, dont le diamètre critique (celui du plus grand cercle circonscrit dans le plan perpendiculaire à la longueur de la molécule) est inférieur au diamètre effectif des fenêtres. Voici les diamètres critiques de quelques molécules d'hydrocarbures (en nm) : méthane 0,40 ; alcanes normaux en C_3-C_{14} 0,49 ; benzène 0,57 ; cyclohexane 0,61 ; isoalcanes porteurs d'un méthyle dans la chaîne latérale 0,63 ; alcanes à deux méthyles 0,67 ; alcanes à un éthyle 0,72.

Etant des adsorbants polaires, dont la structure présente des zones à champs électrostatiques très inhomogènes, les zéolites adsorbent le mieux les molécules polaires et les molécules d'hydrocarbures à double et à triple liaison. Le diamètre critique de ces molécules adsorbables peut même être un peu supérieur au diamètre effectif des fenêtres.

Si l'on tient compte des dimensions critiques des molécules et du diamètre effectif des fenêtres, on verra que la zéolite KA n'adsorbe pratiquement que l'eau ; NaA : eau, CO_2, H_2S, NH_3, CH_3OH, éthylène, propylène, diènes inférieurs et alcynes normaux, éthane ; CaA : hydrocarbures et alcools normaux comportant jusqu'à 20 carbones, mercaptans méthylés et éthylés, ainsi que tous les corps adsorbés sur zéolite NaA. La zéolite CaX adsorbe les alcanes et les al-

cools ramifiés, le benzène, le cyclohexane et leurs homologues inférieurs de diamètre critique $\approx 0,8$ nm. Ne sont pas adsorbables par CaX les composés aromatiques à radicaux ramifiés ou à masse moléculaire élevée (triéthyl-1,3,5 benzène, dichloro-1,3 benzène, etc.). Ces derniers sont adsorbés sur zéolite NaX.

L'industrie utilise amplement la séparation zéolitique des hydrocarbures. C'est par adsorption sur zéolite CaA que l'on isole des fractions kérosène-gas-oil les alcanes normaux C_{10} à C_{18}, utilisés ensuite pour la préparation microbiologique des protéines, ainsi que pour la fabrication de détergents biodégradables. En règle générale. l'adsorption est conduite en phase vapeur, car un procédé en phase liquide ne permettrait pas la séparation complète des composants non sorbables de la couche de sorbant. Pour désorber les alcanes. on utilise comme agents de déplacement le pentane, l'hexane ou l'ammoniac.

Au cours de ces dernières années on a commencé à appliquer, en U.R.S.S. comme à l'étranger, des méthodes combinées d'amélioration des essences, en vue l'élever leur indice d'octane. Dans ces procédés le déparaffinage des fractions essence par adsorption sur zéolites est associé à l'isomérisation, le reformage et l'alcoylation.

L'adsorption zéolitique est également appliquée pour isoler les alcènes non ramifiés C_{10} à C_{18} de leurs mélanges avec les alcanes. Un procédé utilisant les zéolites X et Y à potassium et baryum est mis en œuvre industriellement afin de dégager les *p*-xylènes d'un mélange d'arènes en C_8. Le taux d'extraction du *p*-xylène est alors beaucoup plus élevé que lors de la cristallisation. Les zéolites sont d'excellents desséchants de gaz et de liquides et de bons absorbants des composés sulfurés.

On y a également recours lors de l'analyse des mélanges d'hydrocarbures, en tant que phase stationnaire dans la chromatographie d'adsorption en phase gazeuse. Les zéolites NaX et CaX permettent, en particulier, d'effectuer l'analyse des alcano-cycloalcanes des fractions essences, tâche peu facile.

5.4. Cristallisation

La *cristallisation* est requise, lorsqu'il s'agit de séparer d'un mélange le ou les composants qui ont les points de fusion les plus élevés. Elle a trouvé une application industrielle en tant que méthode de déparaffinage dans la fabrication des huiles de graissage. On l'utilise aussi pour isoler certains hydrocarbures individuels (*p*-xylène de ses mélanges avec d'autres xylènes isomères et avec l'éthylbenzène). Le *p*-xylène forme des mélanges eutectiques avec les arènes C_8, son point de fusion (13,26 °C) étant supérieur de 38,5 °C à celui de l'*o*-xylène qui en est le plus proche selon cet indice et de 61 °C au point de fusion du *m*-xylène, le plus voisin quant à son point d'ébullition.

Le diagramme de fusibilité du système *p*-xylène-*m*-xylène est présenté sur la figure 5.1. Dès que la température du mélange de composition donnée *A* atteint 0 °C, les cristaux de *p*-xylène commencent à précipiter, alors que la composition de la phase liquide se déplace constamment, avec l'abaissement poursuivi de température, le long de la courbe d'équilibre pour parvenir finalement au point eutectique (—52,7 °C). A cette température il y a cristallisation du mélange eutectique, tout le système se solidifiant. Pour pouvoir isoler le *p*-xylène, on ne pousse pas le refroidissement jusqu'au point eutectique et les cristaux de *p*-xylène sont séparés par filtration ou par centrifugation.

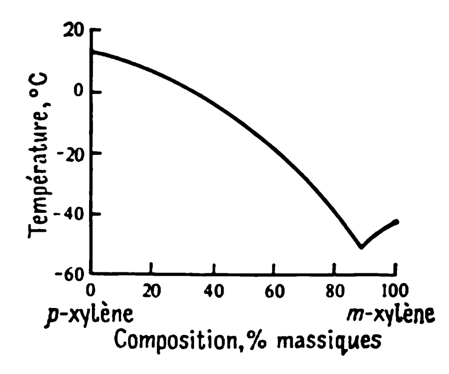


Fig. 5.1. Equilibre de phase pour le système *p*-xylène-*m*-xylène

La présence dans le mélange d'isomères autres que le *m*-xylène fait baisser le point de cristallisation du mélange eutectique jusqu'à —101 °C. Dans les conditions industrielles, on porte la température du mélange de xylènes à —60 à —70 °C, et on sépare alors le *p*-xylène.

Une séparation complète des phases solide et liquide est pratiquement impossible : les cristaux gardent inévitablement une certaine quantité de solution mère qui est adsorbée à la surface, s'insère dans les pores et les cavités des cristaux, pénètre dans les fissures sous l'action des forces capillaires. On est donc obligé de purifier le *p*-xylène soit par recristallisation, soit en faisant fondre une partie du produit et en concentrant les impuretés dans les colonnes pulsées à contre-courant, fonctionnant en continu. Les inconvénients de ce procédé sont le faible taux d'extraction du *p*-xylène (le plus souvent inférieur à 65 % de sa quantité dans le mélange) et le fait de ne pouvoir isoler qu'un seul isomère pur.

C'est également par cristallisation que l'on sépare le durène (le tétraméthyl-1,2,4,5 benzène) qui a le point de fusion le plus élevé parmi les alcoylbenzènes en C_{10}.

Outre la cristallisation ordinaire, on utilise industriellement et dans l'analyse des fractions pétrolières la *cristallisation extractive*: procédé qui inclut l'emploi de solvants. Les fonctions du solvant sont multiples : extraction des composants à bas point de fusion du mélange eutectique, maintien de la phase liquide à des températures inférieures au point de cristallisation, abaissement de la viscosité de la solution mère pour mieux éliminer la phase liquide.

La cristallisation extractive est appliquée au déparaffinage des fractions des huiles de graissage. On élimine les alcanes normaux,

dont le point de cristallisation est assez élevé, afin d'assurer une bonne fluidité des huiles et d'éviter la précipitation des paraffines solides. Le solvant employé dans ce procédé doit être suffisamment sélectif, autrement dit, présenter un pouvoir dissolvant faible vis-à-vis des alcanes et élevé vis-à-vis de tous les autres composants de la fraction traitée. On utilise à cet effet des cétones (acétone, méthyléthylcétone) mélangées à des arènes, tel le toluène, dont la présence améliore la solubilité des huiles et le rendement en huile purifiée. Dans certaines installations étrangères, on se sert d'un solvant moins sélectif : propane liquide. Le procédé est alors conduit à des températures plus basses, afin d'améliorer la sélectivité. Depuis quelque temps, on emploie également le mélange propylène-acétone de sélectivité plus élevée : cela donne des huiles à point de congélation encore plus bas.

La cristallisation extractive est applicable analytiquement pour séparer les cycloalcanes de structures variées (mono et dicycliques, penta et hexaméthylés), séparer et épurer les arènes, séparer les mélanges isoparaffines-naphtènes ou les alcanes ramifiés.

Il existe une autre forme de cette technique : la *cristallisation adductive*, où l'additif forme avec certains composants du mélange des *produits d'addition* (*adducts*), complexes solides. Un exemple de ce procédé est le déparaffinage au carbamide utilisant la propriété du carbamide de former des complexes solides avec les *n*-alcanes.

Souvent la formation des produits d'addition résulte de la faculté qu'ont certains composants du mélange à séparer de pénétrer dans les vides du réseau cristallin de l'additif. On distingue les composés d'insertion, dont les vides ont la forme de canaux et ceux qui possèdent des « cages » fermées : ces derniers ont reçu le nom de *clathrates*.

La formation des clathrates fut observée pour la première fois en 1886 par Mylius qui remarqua que l'hydroquinone formait des complexes avec quelques corps fugitifs, comme le sulfure d'hydrogène, et les gaz inertes : azote, argon, xénon, crypton. Aucune liaison chimique ne pouvait exister entre ces gaz inertes et l'hydroquinone. Mylius fit donc l'hypothèse que le complexe se formait du fait de l'« enveloppement » d'une molécule par plusieurs molécules de l'autre composant.

Plus tard, cette hypothèse fut confirmée par l'étude aux rayons X : les molécules d'hydroquinone sont jointes entre elles au moyen de liaisons hydrogène formant des complexes tridimensionnels qui incluent les molécules du second composant. Sur la proposition de Powell ces composés d'insertion furent appelés clathrates : du latin *clathratus*, ce qui veut dire « inséré » ou « mis en cage ».

Les molécules « étrangères » peuvent être liées en clathrate si leur taille et forme répondent aux dimensions et à la forme de la cellule du réseau cristallin de l'« hôte ». C'est sur ce fait qu'est

basée la séparation des hydrocarbures, particulièrement des xylènes isomères.

On a séparé les isomères du xylène à l'aide de *complexes de Werner* qui ont la formule générale: métal·(ligand)$_4$·(anion)$_2$. Comme métal, on utilise le plus souvent le nickel; comme ligands, des bases azotées, la méthyl-4 pyridine ou les benzylamines par exemple. Ainsi, en se servant de $Ni(CH_3\text{-}4\ Py)_4(SCN)_2$ (où Py est la pyridine), il est possible d'isoler le *p*-xylène d'un mélange de xylènes. En remplaçant l'anion thiocyanate par l'anion formiate, on enrichit le produit séparé en *o*-xylène. Les clathrates sont précipités à basse température. Pourtant, le procédé n'a pu être généralisé à cause d'une consommation trop importante du complexe de Werner (quelque 5 parties pour 1 partie de *p*-xylène), de la corrosion des appareils et de la toxicité des sels de nickel et des dérivés de la pyridine.

L'eau forme des clathrates — hydrates solides — avec les alcanes inférieurs, certains dérivés sulfurés, le cyclohexane et le cyclopentane.

Les clathrates aqueux des hydrocarbures cycliques hexagonaux ne se forment qu'en présence de certains gaz (sulfure d'hydrogène). Les molécules d'hydrocarbures cycliques rentrent dans les grandes cavités et celles de sulfure d'hydrogène dans les petites cavités de ces clathrates, le réseau cristallin s'en trouvant stabilisé.

La possibilité de former les clathrates avec l'eau et la stabilité de ces clathrates sont fonction non pas du diamètre critique des molécules d'hydrocarbure, comme c'est le cas pour l'adsorption sur zéolites ou la formation des complexes uréiques, mais de la taille maximale des molécules d'hydrocarbure concerné. Il s'ensuit du *Tableau 5.3* que plus la taille des molécules est grande, moins les

Tableau 5.3

Température de décomposition des clathrates aqueux d'hydrocarbures cycliques

Gaz auxiliaire : sulfure d'hydrogène

Hydrocarbure	Taille maximale des molécules, en nm	Température de décomposition (sous 0,1 MPa), en °C
Cyclopentane	0,56	19,8
Cyclopentène	0,58	17,2
Cyclohexane	0,60	15,3
Cyclohexène	0,62	10,0
Cyclohexadiène-1,3	0,66	9,3
Benzène	0,69	6,5

clathrates sont stables, en raison, probablement, de la déformation des cavités entraînant une instabilité croissante du réseau de clathrate.

Les alcanes aux points d'ébullition voisins de ceux des cycloalcanes C_5-C_6 (tel le cyclohexane, dont la taille moléculaire maximale est égale à 1.03 nm) ne forment pas de clathrates avec l'eau. Une méthode récente basée sur ce phénomène permet d'isoler le cyclohexane des fractions condensat de gaz et isomérisat.

5.5. Méthodes de séparation par diffusion

Parmi les méthodes de séparation par diffusion on trouve la diffusion thermique et la diffusion à travers les membranes.

Le principe de la diffusion *thermique* (*thermodiffusion*) consiste en ce qu'en présence d'un gradient de température dans un mélange à plusieurs composants, il y apparaît également un gradient de concentration. Cet effet fut découvert en 1856 par Ludwig qui maintenait la température zéro dans un des coudes d'un tube en U rempli de solution de sulfate de sodium, alors que l'autre coude était porté à 100 °C. Après quelque temps, des cristaux de sel précipitaient dans le coude froid.

Avec l'apparition des colonnes de thermodiffusion il est devenu possible de séparer des mélanges difficilement séparables par autres techniques. Une telle colonne est constituée de deux plaques parallèles ou de deux cylindres coaxiaux séparés par une distance de 0.25 à 1.0 mm. On introduit le mélange dans l'espace entre les cylindres, dont l'un est rechauffé et l'autre refroidi. Un meilleur rendement de la colonne est assuré par la rotation du cylindre intérieur.

Dans ces conditions, les molécules de l'un des composants se dirigent vers la paroi froide et descendent en bas par convection, tandis que les molécules d'un autre composant se déplacent en direction de la paroi chaude et se concentrent dans la partie supérieure de la colonne. Voici les règles principales de ce processus: 1° c'est l'hydrocarbure au plus grand nombre de carbones et au point d'ébullition maximal qui prend la direction de la paroi froide; 2° à points d'ébullition égaux, c'est le composant au moindre volume moléculaire qui prend cette direction; 3° les volumes molaires et les points d'ébullition étant égaux, c'est le cas du composant à la moindre surface moléculaire.

La diffusion thermique cède le pas à la rectification aussi bien en rendement qu'en rentabilité. La plus grande partie du mélange reste insuffisamment séparée, exigeant une nouvelle séparation. L'emploi de la thermodiffusion n'est donc justifié que lorsque les autres méthodes ne peuvent être appliquées (séparation de mélanges d'isotopes, etc.).

C'est aussi par diffusion thermique qu'ont été séparées les déca-

lines *cis* et *trans* et que l'on a pu isoler de leurs mélanges des cycloalcanes et des alcanes ramifiés purs. Cette technique permet également de séparer les cycloalcanes monocycliques des di et tricycliques, ces derniers se concentrant dans la partie inférieure de la colonne. Le procédé présente le défaut d'avoir une durée trop longue (≈ 100 h).

Dès 1970, commence l'application industrielle des techniques de séparation qui utilisent les vitesses de diffusion à travers les membranes, variables suivant les composants.

La *diffusion à travers les membranes à pores* (de dimensions différentes) est utilisée dans les méthodes d'osmose inverse et d'ultrafiltration.

L'*osmose* est le passage spontané du solvant dans la solution à travers une membrane semi-perméable. L'*osmose inverse* a lieu, lorsque le solvant traverse une membrane semi-perméable dans le sens contraire, sous l'effet d'une pression supérieure à celle d'osmose et appliquée du côté de la solution. D'après ce principe fonctionnent les installations industrielles de traitement des eaux résiduaires et celles de dessalaison d'eau.

L'*ultrafiltration* est le procédé de séparation des composés macro et bas-moléculaires en phase liquide à l'aide de membranes sélectives perméables surtout ou uniquement aux molécules de petite taille. La force motrice de ce processus est la différence entre deux pressions: pression de régime (0,3 à 1 MPa) et pression atmosphérique, de l'autre côté de la membrane.

Les membranes polymères non poreuses sont utilisables pour la séparation des gaz et des liquides par évaporation à travers la membrane. Cela se passe en trois stades: dissolution sélective des composants dans la matière constituant la membrane, diffusion des molécules dissoutes à travers la membrane et évaporation des molécules diffusées de la surface de la membrane.

Vu la faible vitesse de diffusion des gaz à travers des membranes non poreuses, la réalisation industrielle du procédé en phase gazeuse s'est avérée pratiquement impossible. Seul le procédé en phase liquide présente donc un intérêt pratique. La séparation est basée sur les différences de forme entre les molécules des composants du mélange et sur celles de leurs solubilités respectives dans la matière de la membrane.

On pense que les molécules traversent la membrane de façon orientée (leurs grands axes étant orientés en direction du trajet). La vitesse de diffusion est donc d'autant plus élevée que la section transversale des molécules est moindre. Ainsi, le *p*-xylène passe plus vite que les autres xylènes isomères, dont les molécules ont une section transversale plus importante. Le même principe est à la base de la séparation des alcanes ramifiés et normaux: la vitesse de diffusion de ces derniers à travers une membrane non poreuse est plus grande.

La sélectivité de la séparation dépend de la matière de la membrane et non de son épaisseur. En revanche, la vitesse de diffusion est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane. On a donc intérêt, pour assurer un rendement satisfaisant, à utiliser des films fins (0,01 à 0,1 mm), dont l'épaisseur n'est limitée que par la résistance mécanique du film.

L'inconvénient majeur des méthodes par diffusion à travers les membranes, qui limite leur application dans l'industrie, est leur rendement assez faible, ainsi qu'une courte durée de service des membranes.

Afin de surmonter ces difficultés, une méthode de séparation est proposée, où les composants du mélange ont à traverser une membrane liquide: film formé par des agents tensio-actifs à l'interface huile-eau. De la sorte, on peut, par exemple, isoler les arènes de leur mélange avec des hydrocarbures saturés. Les arènes passent rapidement à travers la membrane et se concentrent dans le solvant (fraction huile), alors que les hydrocarbures saturés restent en émulsion aqueuse.

5.6. Méthodes chimiques de séparation des hydrocarbures

Les *méthodes chimiques* de séparation et d'identification des composants du pétrole et du gaz ont perdu beaucoup de leur importance avec l'avènement de la chromatographie et d'autres méthodes physiques ou physico-chimiques. Mais il y a des cas où les méthodes chimiques constituent un complément indispensable du schéma de séparation: cela est vrai surtout en ce qui concerne les composants hétéroatomiques du pétrole et les hydrocarbures insaturés. La séparation est basée sur le comportement différent des composants lors des réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, de sulfonation, d'isomérisation, d'halogénation, etc.

Ainsi, l'*hydrogénation catalytique* présente un intérêt analytique pour les composés hétéroatomiques qui sont alors transformés en hydrocarbures plus faciles à analyser. La *déshydrogénation* des cycloalcanes en arènes, associée à l'isomérisation de squelette des cycloalcanes pentagonaux avec extension du cycle, a permis de fournir une caractérisation complète des différents types de cycloalcanes des fractions pétrolières.

L'isoprène et le butadiène peuvent être débarrassés d'alcynes au moyen de l'*hydrogénation sélective* de ces derniers. La *sulfonation* est utilisable dans le but d'éliminer les hydrocarbures insaturés et aromatiques des mélanges où ils se trouvent à côté d'hydrocarbures saturés.

Les isomères du xylène et ceux de l'éthylbenzène sont séparés par une méthode qui utilise les vitesses différentes de la sulfonation et de l'hydrolyse des sulfacides formés. Le *m*-xylène est sulfoné plus

rapidement que les autres xylènes du fait de l'effet orienteur concerté de ses méthyles. La vitesse d'hydrolyse de l'acide *m*-xylènesulfonique est également la plus élevée. En appliquant la sulfonation et l'hydrolyse des acides sulfoniques formés, conduites par étapes (en élevant progressivement la température et la concentration de l'acide sulfurique), on isole d'abord le *m*-xylène pour séparer ensuite, l'un après l'autre, les isomères restants.

Lorsqu'on veut isoler les alcadiènes mélangés aux alcènes et aux hydrocarbures saturés, on fait appel aux *méthodes de chimisorption*: formation des complexes de stabilité changeante par les hydrocarbures insaturés et les sels de métaux de valence variable, tels les sels de cuivre (I) ou d'argent.

Il existe aussi des *méthodes microbiologiques* intéressantes de séparation d'hydrocarbures: cela concerne particulièrement le déparaffinage des fractions gas-oil. Les microorganismes se nourrissent d'alcanes normaux, ce processus conduisant aux protéines synthétiques et au gas-oil déparaffiné. Une méthode microbiologique de désulfuration du pétrole est également proposée. Certains microbes transforment les dérivés sulfurés en produits hydrosolubles, dont il est facile de débarrasser le pétrole.

Des renseignements plus détaillés sur les méthodes chimiques de séparation et d'identification des constituants du pétrole et du gaz sont donnés dans les chapitres correspondants.

5.7. Méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse des pétroles et des produits pétroliers

L'idée de la *méthode chromatographique* — utiliser pour la séparation de corps le phénomène connu depuis longtemps de *sorption sélective* — appartient au botaniste russe Tswett qui formula en 1903 le principe de la méthode et démontra la possibilité de sa réalisation pratique (il utilisait l'adsorption en phase liquide) en l'appliquant à la séparation des pigments chlorophylliens des feuilles en leurs composants diversement colorés. C'est de là que provient la dénomination de la méthode: chromatographie (du grec, *khrôma*, couleur et *graphein*, écrire). Mais déjà Tswett lui-même présageait que sa méthode serait également applicable à des substances non colorées.

La chromatographie est une méthode physico-chimique de séparation, basée sur la répartition des composants entre deux phases: fixe et mobile, cette dernière traversant en continu la *phase stationnaire*.

La chromatographie existe actuellement sous plusieurs formes classées d'après des indices divers. Suivant la nature des phénomènes qui déterminent la séparation, on distingue les chromatographies d'adsorption, de partage et de précipitation. La *chromatographie*

d'adsorption utilise les adsorbabilités différentes des corps à séparer à la surface solide de l'adsorbant. Dans la *chromatographie de partage*, où les constituants sont absorbés par un liquide, on joue sur les différences de leurs solubilités et des coefficients de répartition entre deux phases coexistantes (liquide-liquide ou liquide-gaz). Enfin, dans la *chromatographie de précipitation* on se sert de la formation de composés insolubles par réaction d'un agent de précipitation sur les composants du mélange.

La classification la plus usitée des différentes chromatographies est celle d'après l'état d'agrégation des phases (*Tableau 5.4*).

Tableau 5.4

Classification des méthodes chromatographiques suivant l'état d'agrégation des phases fixe et mobile

Phase fixe (stationnaire)	Phase mobile	Nom	Variantes de la méthode
Liquide (solvant)	Gaz (gaz porteur)	De partage en phase gaz-liquide	Sur colonne, capillaire, à température programmée
	Liquide	De partage en phase liquide	Sur colonne, sur papier
Solide (adsorbant)	Gaz porteur	D'adsorption en phase gazeuse	Sur colonne, à température programmée
	Liquide	D'adsorption en phase liquide	Par échange d'ions, sur colonne, sur couche mince, par élution à gradient

La séparation des composants se fait dans une colonne de remplissage (*chromatographie sur colonne*), dans les capillaires remplis de phase liquide stationnaire (*chromatographie capillaire*), sur du papier à filtrer (*chromatographie sur papier*), dans une mince couche de sorbant appliquée sur une plaque de verre (*chromatographie sur couche mince*). On peut séparer les mélanges soit dans des conditions constantes de température et de pression, soit avec programmation (élévation progressive, suivant un programme donné, de la température ou de la pression du gaz-porteur). Toutes les variantes de la chromatographie sont moléculaires, alors que la chromatographie d'adsorption en phase liquide est aussi possible sous la forme ionique, par échange d'ions entre les composants du mélange et la surface de l'adsorbant échangeur d'ions.

Si l'on se réfère à la méthodologie de l'analyse, il y a trois versions chromatographiques différentes (fig. 5.2): analyse frontale (*a*), par développement ou par élution (*b*) et par déplacement (*c*).

Dans l'*analyse frontale* le mélange de deux composants A + B est envoyé en continu à travers une colonne chromatographique remplie de sorbant jusqu'à ce qu'en sorte le composant B difficilement sorbable. Ensuite, c'est le mélange de deux composants qui commence à sortir de la colonne. Cette méthode est peu employée, car elle ne permet pas une séparation complète : seul est isolé sous une forme pure le constituant le moins apte à l'adsorption.

Lors de l'*analyse par développement (par élution)* on introduit dans la colonne une certaine quantité de mélange A + B, ainsi qu'un révélateur C (solvant ou gaz-porteur), moins bien sorbable que les composants du mélange analysé. Il y a alors déplacement du composant B par rapport à A, avec séparation de zones. Cette technique est la plus utilisée. Si les conditions sont bien choisies, elle permet de séparer tous les composants et d'analyser le mélange.

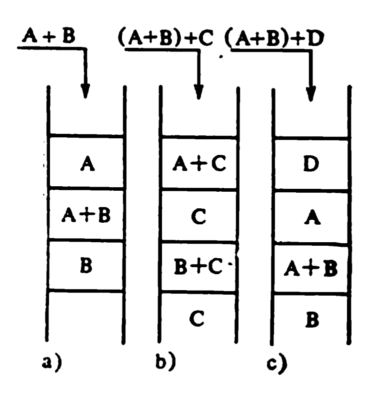


Fig. 5.2. Schémas de l'analyse chromatographique :
a — frontale ; *b* — par développement (par élution) ; *c* — par déplacement

Pour l'*analyse par déplacement* on introduit dans la colonne le mélange A + B et puis un agent de déplacement D, mieux sorbable que tous les autres composants. On obtient par ce procédé une certaine quantité de composants A et B purs, mais leur séparation complète n'est pas possible du fait de la diffusion réciproque à la limite des zones.

La *chromatographie gaz-liquide*, découverte en 1952 par James et Martin, est la technique la plus répandue dans la pétrochimie et l'industrie de raffinage du pétrole parmi toutes les autres formes de la chromatographie, ainsi que parmi toutes les méthodes d'analyse physico-chimiques et physiques. Cela est dû à ses avantages suivants.

1° Haut pouvoir séparateur : aucune autre technique ne permet d'analyser aussi rapidement (en 0,5-1 h) les fractions pétrolières qui comprennent des dizaines et des centaines de constituants. Le rendement limite des colonnes atteint dans ce cas quelque 10^6 plateaux théoriques.

2° Sensibilité élevée : on détermine par cette technique des impuretés infinitésimales de l'ordre de 10^{-10}%. La détection en phase gazeuse est plusieurs fois plus sensible qu'en phase liquide.

3° Rapidité (petite durée) de l'analyse : la diffusion est environ 1000 fois plus rapide dans les gaz qu'en phase liquide. La colonne est vite équilibrée, présentant un bon rendement spécifique.

4° Faible quantité d'échantillon à analyser (quelques dixièmes de milligramme).

5° Assez bonne précision de l'analyse: les concentrations sont mesurées avec une erreur moyenne relative de 5%. Les meilleurs appareils, où les paramètres principaux sont mieux stabilisés, donnent une erreur relative égale à 2%.

6° Appareillage relativement simple.

La chromatographie gaz-liquide utilise les différences existant entre les composants des mélanges quant à leurs volatilités, la structure géométrique des molécules et l'intensité d'interaction avec la phase stationnaire. Les phases stationnaires sélectives assurent un pouvoir dissolvant variable suivant la nature des corps analysés et un déplacement réciproque des zones des composants du mélange. Il y a sélectivité comme faculté de séparer deux composants quelconques; sélectivité de groupe: faculté de séparer les composants appartenant à deux séries homologues différentes (alcanes et arènes par exemple); il y a enfin sélectivité par masses moléculaires: faculté de séparer des composants qui appartiennent à une même série homologue. Pareillement aux procédés d'extraction, de rectification extractive et azéotropique, d'absorption, etc., il est possible de caractériser la sélectivité des solvants utilisés en chromatographie gaz-liquide à l'aide du rapport des coefficients d'activité des composants à séparer dans un solvant donné. Les valeurs des coefficients d'activité sont en corrélation avec les paramètres de rétention des composants dans la colonne chromatographique.

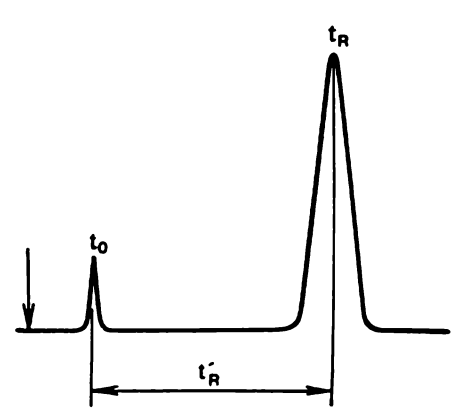


Fig. 5.3. Calcul du temps de rétention des composants lors d'une analyse chromatographique

Le *temps de rétention* (t_R) sépare l'instant d'introduction de l'échantillon dans la colonne de celui de l'apparition du maximum (fig. 5.3). Le temps de rétention est constitué par le *temps de séjour du composant en phase gazeuse* (t_0) et par le *temps durant lequel les molécules demeurent à l'état sorbé* (t'_R). La valeur de t_0 dépend du taux des espaces vides dans la colonne remplie (« volume mort »). On peut la déduire à partir du temps de rétention d'un corps pratiquement insorbable, tel l'air. Le pouvoir de rétention réel d'une colonne est caractérisé par le *temps de rétention corrigé*:

$$t'_R = t_R - t_0.$$

Pour une phase stationnaire donnée, le temps de rétention varie suivant les conditions de l'analyse chromatographique : vitesse du gaz porteur, quantité de solvant dans la colonne. Pour pouvoir comparer la rétention de composés différents par une même phase stationnaire ou celle d'un même corps par des phases stationnaires différentes, on a souvent recours aux valeurs des *volumes retenus spécifiques* (V_g) : volume du gaz-porteur dans les conditions normales, rapporté à 1 g de solvant qu'il faut faire passer à travers la colonne pour éluer la substance en question :

$$V_g = \frac{Ft'_R}{\omega} \frac{273{,}15}{T} j \qquad (5.8)$$

où F est la vitesse volumique du gaz porteur ;
ω la masse du solvant dans la colonne ;
T la température du débitmètre pour le gaz porteur, en K ;
j la correction qui tient compte de la compressibilité du gaz porteur dans la colonne :

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_2)^2 - 1}{(P_1/P_2)^3 - 1} \qquad (5.9)$$

où P_1 et P_2 sont, respectivement, les pressions à l'entrée et à la sortie de la colonne.

En se servant de volumes retenus spécifiques, il est possible de calculer les coefficients d'activité des composants à séparer dans le solvant en état voisin de la dilution infinie et d'estimer ainsi la sélectivité d'une phase fixe donnée :

$$\gamma_i^0 = \frac{273{,}15R}{MV_gP_i^0} \qquad (5.10)$$

où R est la constante universelle des gaz ;
M la masse moléculaire du solvant ;
P_i^0 la pression de vapeur saturée du composant considéré à la température de la colonne.

Afin d'identifier les composants des mélanges, on recourt fréquemment aux paramètres de rétention relatifs, particulièrement au *temps relatif de rétention* :

$$t_{\mathrm{rel}} = t'_R/t'_{\acute{e}t} \qquad (5.11)$$

$t'_{\acute{e}t}$ étant le temps de rétention corrigé d'un corps étalon (un alcane normal le plus souvent), déterminé dans les mêmes conditions que pour t'_R.

Un usage fréquent est fait des *indices de Kovacs* qui sont un autre paramètre relatif servant à identifier les corps :

$$I = 100 \frac{\log t'_R - \log t_n}{\log t_{n+1} - \log t_n} + 100n \qquad (5.12)$$

où t_n, t_{n+1} sont les temps de rétention corrigés pour les alcanes normaux à nombre de carbones égal respectivement à n et à $(n + 1)$.

En utilisant les indices de Kovacs, on compare le temps de rétention du composé étudié à celui des alcanes normaux, dont les indices de rétention sont posés égaux au nombre de carbones multiplié par 100. En calculant l'indice de Kovacs, on choisit les alcanes de telle façon que le corps à identifier soit éluable entre eux.

Les valeurs des temps relatifs de rétention et des indices de Kovacs pour de nombreuses substances, y compris les hydrocarbures, et pour plusieurs phases fixes types sont données dans les aide-mémoire. On identifie un corps en confrontant les caractéristiques relatives de rétention du mélange analysé avec les données de référence. Si l'on dispose du produit supposé à l'état pur, on en ajoute une certaine quantité au mélange étudié et on observe les variations de hauteur et de forme du maximum. Si celui-là correspond vraiment au produit ajouté, sa hauteur augmentera, alors que la largeur à la mi-hauteur restera la même. Pour plus de certitude, l'identification est répétée de la même manière sur une autre colonne contenant une phase stationnaire de polarité différente.

En l'absence de produits ou de mélanges étalons, on peut recourir aux relations linéaires entre les valeurs de log V_g (ou des indices de rétention) et celles de quelques paramètres des corps analysés: nombre de carbones de la molécule, point d'ébullition, logarithme de la pression de vapeur saturée. En règle générale, ces relations se vérifient assez bien pour les composés appartenant à une même série homologue.

L'identification des mélanges complexes, des corps instables et des composés macromoléculaires pratiquement non volatils se fait fréquemment par *chromatographie réactionnelle analytique en phase gazeuse*, où l'analyse chromatographique et l'analyse chimique sont réunies en un schéma chromatographique unique. La méthode vise à obtenir par des réactions chimiques un nouveau mélange, dont les composants seraient mieux séparables ou identifiables que ceux du mélange de départ. On y applique souvent le procédé de soustraction, lorsqu'on effectue deux analyses chromatographiques du mélange — avant et après l'absorption d'un groupe de composants. C'est ainsi qu'il est possible de s'assurer de la présence, dans une fraction, d'hydrocarbures insaturés, ces derniers étant absorbés de façon sélective dans un réacteur renfermant du silicagel traité à l'acide sulfurique. On utilise également les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation, d'estérification (pour l'analyse des acides carboxyliques sous forme d'esters), de pyrolyse (pour les composés macromoléculaires). Un large emploi est fait de la *chromato-spectrométrie de masse*: séparation chromatographique d'un mélange suivie de l'identification des composants d'après leurs spectres de masse.

Parfois des composants individuels sont isolés par *chromatographie préparatoire* pour être ensuite identifiés par des méthodes spectrales ou par d'autres techniques indépendantes.

L'identification des groupes de composés est possible au moyen de détecteurs appropriés particulièrement sensibles à ces types de composés. Ainsi, le détecteur coulométrique, dont le fonctionnement est basé sur le titrage par le brome électrolytique des produits de combustion de l'éluat, est applicable à l'analyse des dérivés sulfurés. Le détecteur à capture d'électrons est très sensible aux composés phosphorés et halogénés caractérisés par une affinité électronique élevée.

Les méthodes chromatographiques permettent non seulement l'identification, mais aussi le dosage. La composition d'un mélange est trouvée d'après les aires des maxima mesurées à l'aide d'intégrateurs, de planimètres, par pesée des pics découpés ou bien calculées en tant que produit de la hauteur du maximum par sa largeur à la mi-hauteur. Lorsque les maxima sont étroits ou ne sont pas complètement séparés, un résultat plus précis est obtenu en utilisant, au lieu des aires des maxima, les valeurs des produits de la hauteur d'un maximum par le temps ou le volume retenu spécifique, qui sont proportionnelles à ces premières.

La sensibilité des détecteurs variant suivant les composés, l'emploi des facteurs de correction est requis lors du dosage des mélanges. Ici plusieurs techniques sont applicables.

La *méthode de normalisation* consiste en ce que la somme des aires ($\sum S_i$) de tous les maxima, compte tenu des coefficients de correction, est prise égale à 100%. On détermine les *coefficients d'étalonnage* K_i en analysant un mélange étalon de composition connue qui comprend les mêmes composants que le mélange analysé. Pour un des composants K_i est posé égal à 1, après quoi on calcule les coefficients de correction pour tous les autres constituants. La composition du mélange considéré est trouvée selon la formule:

$$X_i = \frac{K_i S_i}{\sum K_i S_i} 100 \qquad (5.13)$$

On ne peut utiliser cette méthode que lorsque tous les composants du mélange sont enregistrés sur le chromatogramme.

La *méthode de normalisation interne* s'impose, lorsque le chromatogramme n'enregistre pas tous les constituants ou s'il est nécessaire de connaître la teneur du mélange en un seul ou en quelques-uns seulement de ses composants. On ajoute aux composants analysés des quantités connues d'une substance choisie en tant que norme interne. L'étalonnage est fait en analysant par chromatographie plusieurs mélanges de l'étalon avec chacun des composants analysés, en proportions variables. Puis une quantité donnée de produit étalon est ajoutée à l'échantillon, on calcule les proportions respectives

des aires des pics correspondant au constituant à déterminer et à l'étalon et, à l'aide de la courbe d'étalonnage, on trouve la concentration recherchée.

L'emploi de la *méthode d'étalonnage absolu* est possible, lorsqu'on a à analyser un mélange de gaz. Dans ce cas on introduit dans la colonne des quantités connues de composant (q_i), on mesure les aires des pics (S_i) et on établit la courbe d'étalonnage $S_i = f(q_i)$. Puis, en faisant passer dans la colonne une quantité connue de mélange et en utilisant la courbe d'étalonnage, on calcule la proportion de ce composant dans le mélange. Le procédé est rarement appliqué, car le dosage par seringue micrométrique est lourd d'erreurs (surtout en dosant les liquides). De plus, cela nécessite un fonctionnement très régulier du chromatographe lors de l'étalonnage et de l'analyse. Les deux méthodes précédentes n'exigent pas qu'on connaisse la quantité de l'échantillon introduit dans la colonne.

La *chromatographie capillaire*, découverte en 1957 par Golay, a étendu de façon considérable les possibilités analytiques de la chromatographie, particulièrement en ce qui concerne l'étude de la composition individuelle des fractions pétrolières. Les colonnes capillaires sont constituées par des tubes capillaires en métal ou en verre, roulés en spirale, de diamètre intérieur d'environ 0,25 mm et longs de plusieurs dizaines de mètres. A l'intérieur est placée la phase stationnaire (solvant). Grâce à leur grande longueur, les colonnes capillaires sont de loin plus efficaces que les colonnes ordinaires remplies d'un support solide imprégné de solvant et dont la longueur ne dépasse pas quelques mètres. Le rendement des colonnes capillaires atteint 3000 à 5000 plateaux théoriques par mètre, c'est-à-dire pour une longueur totale de 200 m il sera de 10^6 plateaux théoriques. De telles colonnes sont très pratiques, quand on veut séparer des composés de volatilités très voisines, comme c'est, particulièrement, le cas des isotopes et des isomères.

Avec les colonnes ordinaires, même l'analyse des hydrocarbures isomères en C_6 présente des difficultés, tandis que les colonnes capillaires à phase stationnaire non polaire (squalane) donnent la possibilité d'analyser non seulement tous les isomères de l'hexane, mais aussi tous ceux de l'heptane et de l'octane. Ces colonnes ont permis d'identifier presque tous les composants des fractions essences distillant au-dessous de 175 °C. Les alcoylbenzènes présents dans ces fractions peuvent être analysés soit après les avoir isolés par chromatographie d'absorption en phase liquide ou par extraction, soit sans séparation préalable, à l'intérieur de la fraction initiale, en utilisant des colonnes à phases stationnaires très sélectives. Ainsi, sur le polyéthylène-glycol (PEG-600) l'indice de rétention du benzène à 100 °C est égal à 988 : le chromatogramme portera le pic de benzène entre ceux de nonane et de décane. Pour le N,N'-*bis* (cyano-2 éthyl) formamide, phase encore plus sélective, l'indice de

rétention du benzène à 180 °C est de 1800, le même que pour l'octadécane.

Les microcolonnes de remplissage occupent une place intermédiaire entre les colonnes de remplissage ordinaires et les colonnes capillaires. Dans les colonnes de ce type le diamètre intérieur est de l'ordre de 0,8-1 mm. Leur rendement par unité de longueur est plus élevé que celui des colonnes capillaires, car elles renferment moins de vides. Elles sont également plus efficaces que les colonnes ordinaires, dont le diamètre est de plusieurs millimètres, car ici les effets qui rendent floues les bandes chromatographiques (diffusion transversale, effet de la paroi) sont moins prononcés.

La chromatographie gaz-liquide à colonnes de remplissage peut également servir à analyser des groupes d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé, séparés préalablement par d'autres techniques; cela concerne, par exemple, les alcanes normaux ou les arenès. Dans ce cas, la température de l'analyse doit être telle que la pression de vapeur des derniers composants sortant de la colonne soit approximativement égale à 133 Pa. La limite supérieure de température d'une colonne est conditionnée par la volatilité de la phase stationnaire et par la stabilité thermique des corps analysés. L'utilisation de substrats solides imprégnés d'une quantité très faible de solvant ($<1\%$) permet de diminuer le temps de rétention des constituants et la température de la détermination. Le même résultat est atteint si l'on utilise la chromatographie en phase gazeuse à température et à pression programmées. C'est en employant ces méthodes que l'on a pu analyser sur des phases stationnaires à point d'ébullition élevé (graisse silicone, résine polyphénylique), non seulement des dérivés du naphtalène et du diphényle, mais aussi d'autres hydrocarbures polycycliques et aromatiques, de l'anthracène au benzopérylène, ainsi que des mélanges d'alcanes normaux jusqu'en C_{68}.

Le fait que la chromatographie gaz-liquide est plus répandue que la chromatographie d'adsorption en phase gazeuse s'explique par l'existence d'un grand choix de liquides stationnaires de sélectivité variable, ce qui rend possible l'analyse des mélanges les plus divers. D'autre part, les liquides étant très homogènes, les isothermes de solubilité sont pratiquement linéaires et, comme résultat, les pics qui correspondent aux composés analysés sont dans la plupart des cas symétriques. Or, le choix d'adsorbants est limité, de plus ils sont peu homogènes, d'où la non-linéarité des isothermes d'adsorption, le flou et l'asymétrie des pics, une séparation moins nette.

Pourtant, la chromatographie gaz-liquide n'est pas dépourvue de défauts: la volatilité et l'instabilité des phases stationnaires rendent difficile l'analyse des impuretés infinitésimales et celle des composés macromoléculaires à hautes températures; la faible solubilité des gaz dans les liquides et les temps de rétention trop courts gênent l'analyse des composés bas-bouillants.

La *chromatographie d'adsorption en phase gazeuse* se distingue par une meilleure stabilité thermique des phases immobiles — adsorbants — pouvant être utilisée avec succès aussi bien à températures élevées, pour l'étude des composés à point d'ébullition élevé, qu'à basses températures, pour analyser les gaz naturels ou associés au pétrole. Les molécules difficilement sorbables de gaz et d'hydrocarbures bas-bouillants sont captées à l'aide d'adsorbants de grande surface spécifique: zéolites, silicagels à pores fins. Au fur et à mesure que la taille des molécules augmente, on utilise des adsorbants à pores toujours plus gros, dont la surface est moins développée. La mise en œuvre d'adsorbants homogènes, dont les zéolites et les polymères poreux obtenus à partir de copolymères styrol-éthylstyrol-divinylbenzène, a permis de réduire l'asymétrie des pics et d'élargir le domaine d'application de la chromatographie d'adsorption en phase gazeuse.

Un adsorbant intéressant pour cette technique est le noir de carbone graphitique. L'adsorption s'y fait sous l'effet de forces de dispersion non spécifiques. Ce qui détermine la séparation des mélanges, c'est le nombre de contacts entre les chaînons moléculaires et la surface plane des particules du noir de carbone. Ainsi, par exemple, pour les hydrocarbures C_6 les temps de rétention varient avec la diminution de la surface de contact de la façon suivante : hexane > > benzène > cyclohexane. Le noir graphitique est également utilisé dans l'analyse des isomères et des isotopes.

La *chromatographie d'adsorption en phase liquide* s'emploie pour séparer les hydrocarbures en fractions alcano-cycloalcanique et arénique, ainsi que pour fractionner les arènes suivant leur cyclicité. Les colonnes sont remplies de silicagel ou d'un double adsorbant: oxyde d'aluminium-silicagel. Lors de l'analyse des fractions lampant et huiles de graissage, on élue les hydrocarbures saturés à l'aide d'alcanes normaux C_5 à C_7. La désorption des constituants aromatiques et hétéroatomiques se fait par benzène, mélanges alcool-benzène, acétone, chloroforme. En faisant croître, en discontinu ou en continu, la polarité de la phase mobile, on arrive à réduire de façon considérable les temps de rétention des corps. C'est l'*élution à gradient*.

L'échantillon est chromatographié, séparé en fractions chromatographiques. On élimine les solvants avant de déterminer le rendement en chacune des fractions, l'indice de réfraction n_D^{20} et la dispersion. Enfin, on trace le chromatogramme n_D^{20} — en ordonnée — et le rendement en fractions — en abscisse. Le chromatogramme aide à grouper les fractions voisines. Les fractions d'avant la montée brusque de la courbe n_D^{20} sont identifiées aux alcano-cycloalcanes. La limite séparant les alcano-cycloalcanes et les arènes se traduit également par une augmentation de la dispersion et par un accroissement brusque des volumes du solvant utilisé pour la désorption des microfractions.

En procédant à l'analyse des alcano-cycloalcanes (fractions à point d'ébullition initial ≈ 250 °C) par chromatographie d'adsorption en phase liquide, on peut dégager les sous-groupes suivants: 1° alcanes normaux ou peu ramifiés, congelant au-dessus de 20 °C; 2° isoalcanes ramifiés (n_D^{20} 1,45-1,47) ; 3° cycloalcanes monocycliques (n_D^{20} 1,47-1,48) ; 4° cycloalcanes bicycliques (n_D^{20} 1,48-1,49) ; 5° cycloalcanes tri et polycycliques (jusqu'à l'augmentation brusque du volume de solvant lors de la désorption). Les arènes peuvent également être divisés en légers, monocycliques pour la plupart ($n_D^{20} < 1,53$), moyens bicycliques (n_D^{20} 1,53-1,55) et lourds tri et polycycliques ($n_D^{20} > 1,55$). Après les arènes lourds on observe parfois une diminution de l'indice de réfraction, puis paraissent les substances résineuses.

La zone des arènes dans une colonne chromatographique est détectable par irradiation ultraviolette — c'est le principe de l'*ultrachromatographie*. Les arènes des fractions lampant et gas-oil émettent alors la lumière d'un bleu clair. D'après le rapport entre la longueur de la zone luminescente et la longueur totale des zones d'hydrocarbures on détermine la teneur volumétrique en arènes du mélange. Les arènes des fractions essences ne produisent pas de fluorescence sous l'action de la lumière ultraviolette. Pour pouvoir y appliquer l'ultrachromatographie, on ajoute à la fraction correspondante des indicateurs fluorescents.

On peut utiliser cette même technique, avec des indicateurs fluorescents mixtes, afin de déterminer la composition chimique de groupe des fractions renfermant non seulement des arènes, mais aussi des alcènes, ces derniers occupant la position intermédiaire entre les arènes et alcanes-cycloalcanes. Les limites des zones présentent une coloration différente.

L'emploi de la *chromatographie de partage en phase liquide* pour l'étude de la composition chimique des pétroles est restreint. Une telle analyse est effectuée soit à l'aide de colonnes remplies de substrat imprégné de solvant, soit sur papier. Elle permet, par exemple, d'isoler les alcanes mélangés à des mono et dicycloalcanes des fractions essence, la phase stationnaire étant constituée d'aniline ou d'ester méthylique d'éthylèneglycol sur silicagel et la phase mobile de composés perfluoro-aliphatiques qui sont de bons solvants des alcanes.

On assiste aujourd'hui à un nouvel essor de la chromatographie en phase liquide grâce à l'apparition de chromatographes perfectionnés à détection sensible et à enregistrement automatique des chromatogrammes. Pour plus de rapidité et pour une meilleure séparation, l'analyse est conduite sous pression (jusqu'à 30 MPa). L'emploi de la chromatographie de partage en phase liquide est requis avant tout dans l'étude des constituants macromoléculaires du pétrole.

La *chromatographie sur papier*, dont l'idée appartient aux Anglais Martin et Synge, est une des versions de la chromatographie

en phase liquide. Ici le rôle de colonne chromatographique est rempli par une bande de papier poreux, l'eau retenue par les fibres cellulosiques servant de phase stationnaire et les solvants organiques, de phase mobile. La chromatographie sur papier est appliquée à l'analyse des matières résineuses et des asphaltènes. On plonge la bande de papier dans une solution alcoolo-benzénique d'échantillon l'y laissant pendant 12 à 14 h. Ce temps passé, le solvant se trouve évaporé, et le papier porte un chromatogramme. Sous l'irradiation ultraviolette la zone des résines présente une luminescence jaune vif et les asphaltènes émettent une lumière brun foncé.

A la place de la chromatographie sur papier, on peut utiliser la *chromatographie en couche mince*. On applique un adsorbant (silicagel, etc.) sur une plaque de verre, en le répartissant uniformément en une couche épaisse d'un millimètre environ. La couche est fixée par addition d'un liant inerte. On porte l'échantillon à analyser sur une des extrémités de la plaque que l'on plonge ensuite dans un solvant qui migre progressivement à l'intérieur de la couche d'adsorbant. On assiste alors à la formation de zones correspondant aux différents composants de l'échantillon. Ainsi qu'en colonne, ce sont les composants les moins polaires qui se déplacent le plus vite.

La *chromatographie sur gel* est encore une version de la chromatographie en phase liquide, dans laquelle les composants sont séparés suivant leurs tailles moléculaires. Dans tous les procédés chromatographiques de séparation des corps, surtout si ceux-là relèvent d'une même série homologue, l'élution se fait par ordre d'accroissement de la masse moléculaire. Dans la chromatographie sur gel cet ordre est inversé : les petites molécules sont retenues par le réticule du gel, alors que les grosses molécules qui ne peuvent y pénétrer sont éluées les premières.

Deux types de gels sont retenus pour la séparation des constituants macromoléculaires des pétroles : polymères poreux et sephadex alcoylés, polymères de type polyoses ou dextranes qui, grâce à l'alcoylation, gonflent dans les solvants organiques devenant aptes à être utilisés dans l'analyse des hydrocarbures. C'est par emploi des gels de polystyrolène que l'on a réussi le fractionnement des asphaltènes suivant leurs masses moléculaires.

Si la chromatographie est utilisée avant tout pour identifier des corps et analyser des mélanges, on s'en sert également afin d'isoler certaines substances individuelles.

La *chromatographie préparatoire*, grâce au bon pouvoir séparateur des colonnes et à l'emploi de phases stationnaires sélectives, constitue un très bon moyen de séparation pour, pratiquement, n'importe quel mélange, y compris les azéotropes et les isomères. Si l'on veut isoler des corps qui seront identifiés par la suite au moyen d'autres méthodes, il est possible d'utiliser des dispositifs spéciaux adaptables à un chromatographe ordinaire, munis de colonnes d'un

diamètre allant jusqu'à 20 mm et de capacité journalière s'élevant à plusieurs dizaines de grammes. Si les substances séparées sont destinées aux essais ou à la synthèse en laboratoire, on se sert de chromatographes appropriés avec les colonnes qui ont 100 à 200 mm de diamètre et produisent 1 kg et plus par jour. Les réactifs pour synthèse industrielle sont préparés dans de grosses colonnes ayant 1 à 3 m de diamètre, dont la production annuelle atteint 1000 t.

Le défaut principal de la chromatographie préparatoire est son rendement relativement faible. En augmentant le diamètre des colonnes, on réduit l'efficacité de la séparation à cause de l'effet de la paroi : la phase stationnaire est moins dense près des parois de la colonne de remplissage qu'à son centre. La proportion des espaces vides et la vitesse du courant sont donc plus élevées à proximité des parois qu'au centre, ce qui donne des bandes chromatographiques floues.

Il est possible d'améliorer le rendement en prévoyant, au lieu du procédé périodique habituel où une partie seulement du sorbant participe à la séparation à chaque instant donné, une chromatographie continue à contre-courant du sorbant et de la phase mobile. La version la plus prometteuse de ce procédé est celle où le sorbant demeure immobile par rapport aux parois d'une colonne circulaire rotative, alors que le gaz-porteur peut être introduit en différents points de la colonne.

Une autre possibilité d'améliorer le rendement est fournie par un nouveau procédé dit *de chromadistillation*, dont Joukhovitski et collaborateurs ont proposé plusieurs versions. Cette technique associe la chromatographie à la rectification : l'analyse chromatographique est conduite en utilisant comme phase stationnaire les composants du mélange destiné à la séparation. On introduit le mélange à séparer dans un tube qui contient une charge inerte — des billes métalliques ou en verre — avant d'y envoyer du gaz-porteur. Dans ce cas, il y a évaporation sur la face postérieure du liquide, alors qu'à son front avant, refroidi, il y a condensation.

La méthode est utilisable à des fins analytiques ou de préparation, ainsi que pour obtenir les courbes des points d'ébullition réels des fractions pétrolières. Dans ce dernier cas, l'avantage de la chromadistillation par rapport à la rectification consiste en une séparation plus nette — jusqu'à la séparation complète des composants — et en une consommation beaucoup moins importante du produit à analyser ($\approx$0,1 ml).

5.8. Analyse des pétroles par spectrométrie de masse

C'est en 1940 que la *spectrométrie de masse* fut appliquée pour la première fois à l'analyse des fractions pétrolières à bas point d'ébullition. Mais il était moins facile de l'utiliser pour identifier les

composants de mélanges d'une masse moléculaire plus élevée du fait de l'analogie que présentent les spectres de masse de certains hydrocarbures et plus spécialement ceux des isomères. Les possibilités d'application de la spectrométrie de masse se sont considérablement élargies, lorsqu'on a eu l'heureuse idée de la combiner à une séparation chromatographique préalable (appareils de type Chromass).

Le principe de la spectrométrie de masse consiste en ionisation dissociative des molécules organiques par choc électronique, accompagnée de formation d'une série de fragments enregistrables qui caractérisent les molécules initiales. Le phénomène a lieu sous un vide poussé, ce qui exclut les collisions moléculaires qui pourraient fausser les spectres de masse. L'ionisation des molécules — détachement d'électrons de valence et formation d'un ion moléculaire — est provoquée par les électrons, dont l'énergie est juste un peu supérieure au seuil d'ionisation (10-12 eV). Une énergie électronique plus élevée conduit à la rupture des liaisons chimiques intramoléculaires et à la formation d'ions et de fragments neutres.

En se dissociant, l'ion moléculaire passe par l'état de complexe activé, dont la décomposition conduit surtout à des produits stables. L'ionisation des molécules est un processus rapide (10^{-15} s), tandis que la décomposition s'effectue plus lentement (entre 10^{-6} et 10^{-10} s). Durant ce temps l'énergie excédante communiquée par l'électron à la molécule ionisée (au-dessus du potentiel d'ionisation) est redistribuée entre les différents états de rotation, de vibration et électroniques. Si la molécule possède un système favorisant le transfert de l'excitation, tel un système de liaisons conjuguées, l'énergie en excès a assez de temps pour se répandre uniformément dans toute la molécule : le degré de dissociation de tels composés est assez faible. Par contre, en l'absence d'un système pareil l'énergie excédante n'arrive pas à se propager dans tout l'ion moléculaire, l'une des plus faibles liaisons entourant l'atome porteur de la charge positive localisée se voit doter d'une énergie suffisante pour la rupture, et la dissociation se produit.

La résistance des molécules au choc électronique est caractérisée par le nombre relatif d'ions moléculaires non dissociés :

$$W_M = \frac{I_{mol}}{I_{mol} + \sum I_{fr}} \qquad (5.14)$$

où I_{mol} et I_{fr} sont, respectivement, les nombres d'ions moléculaires et d'ions fragmentaires.

L'influence des particularités structurales des molécules de composés analysés sur les modalités de la dissociation de l'ion moléculaire peut être caractérisée par les courbes de distribution des intensités des ions en fonction du nombre de carbones. La figure

5.4 présente à titre d'exemple les courbes de distribution pour l'hexadécane (*1*) et le méthyl-2 pentadécane (*2*). La courbe de l'hexadécane possède un maximum qui correspond aux ions $C_4H_x^+$, après quoi l'intensité des pics va en diminuant jusqu'à l'ion moléculaire. L'apparition de tout maximum sur cette courbe traduit la présence d'un substituant dans la molécule. Ainsi, le méthyle en position 2 donne un maximum de la courbe de distribution au niveau des ions $(M\text{-}C_3H_x)^+$. Dans le cas particulier de la dissociation du méthyl-2 pentadécane, le maximum est enregistré pour les ions $(C_{13}H_{27})^+$, ce qui s'explique par la moindre énergie de rupture de la liaison C—C correspondante:

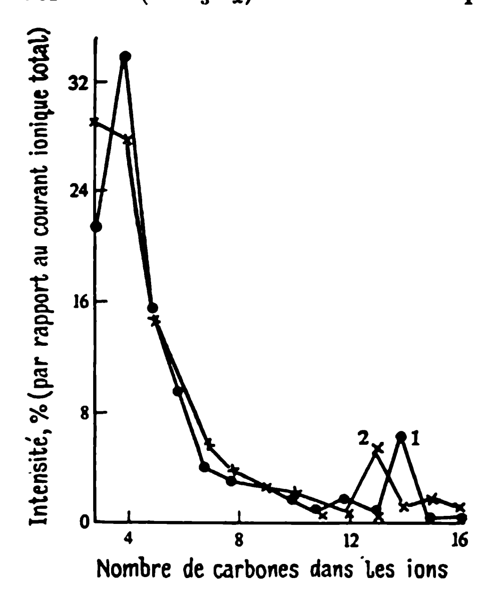


Fig. 5.4. Courbes d'intensité des pics des ions en fonction du nombre de carbones dans les spectres de masse de l'hexadécane (*1*) et du méthyl-2 pentadécane (*2*)

$CH_3(CH_2)_{12}$ ⋮ —$\underset{|}{C}HCH_3$

← $C_{13}H_{27}^+$ CH_3 $m/e = 183$

Les ions moléculaires des alcanes sont peu stables, les alcanes à chaîne ramifiée étant encore moins stables que les alcanes normaux. Ainsi, pour le tétradécane et le méthyl-2 tridécane les valeurs de W_M sont égales, respectivement, à 1,34 et à 0,38%.

Les cycloalcanes résistent au choc électronique un peu mieux que les alcanes. Les cycles hexagonaux sont plus stables que les pentagonaux et les dicycloalcanes plus stables que les monocycloalcanes. Les cycloalcanes pentagonaux donnent un pic intense à nombre de masse $(M - 28)^+$ et un autre pic moins intense $(M - 70)^+$ qui correspond au détachement du radical et à la migration de l'hydrogène:

C—C_n^+

C—C_n^+

Le pic caractéristique des cycloalcanes hexagonaux est celui à $(M - 84)^+$:

$$C_6H_{11}-C-C_n^+$$

Les hydrocarbures aromatiques sont faciles à ioniser, car leurs potentiels d'ionisation sont faibles, mais la dissociation des ions moléculaires est assez réduite. Les valeurs de W_M égalent 33% pour le benzène et 48% pour le chrysène. C'est la liaison β qui est l'endroit le plus probable de la rupture des molécules d'alcoylbenzènes, parfois avec migration d'hydrogène:

$$C_6H_5-CH_2-R \rightarrow \begin{cases} \overset{+}{C}_6H_5-CH_2 & (M-91)^+ \\ \overset{+}{C}_6H_5-CH_3 & (M-92)^+ \end{cases}$$

On voit donc que les pics caractéristiques des spectres de masse permettent d'identifier les composés. Si l'on a à déterminer la composition de groupe, on utilise la somme des hauteurs des pics répondant aux ions caractéristiques du groupe en question. Lors de l'analyse des fractions essence la spectrométrie de masse permet de déterminer la teneur en alcanes, cycloalcanes, alcènes, en diènes totaux, ainsi qu'en cycloalcènes, alcoylbenzènes et alcénylbenzènes. Les alcènes et les cycloalcanes présentent les pics caractéristiques identiques. Pour pouvoir les déterminer séparément, on enregistre les spectres de masse de deux échantillons: initial et traité à l'acide sulfurique afin d'éliminer les alcènes. On peut, en outre, établir la distribution des molécules suivant le nombre de carbones, les proportions respectives des alcanes à chaîne droite et ramifiée (d'après l'intensité différente des pics moléculaires), ainsi que des cycloalcanes penta et hexagonaux.

De plus, la spectrométrie de masse fournit des renseignements précieux sur la composition des groupes de composés préalablement isolés des fractions pétrolières à masse moléculaire moyenne et élevée. C'est à l'aide de spectres de masse que l'on a réussi à connaître la répartition des arènes entre les différents types de C_nH_{2n-6} à C_nH_{2n-24} pour divers pétroles, composés azotés et oxygénés, ainsi que la teneur en isoprénoïdes.

Les spectres de masse des fractions pétrolières ne sont pas faciles à interpréter: l'emploi d'ordinateurs est requis.

5.9. Spectroscopie ultraviolette et infrarouge

L'analyse des pétroles est fréquemment faite par spectroscopie ultraviolette et, surtout, infrarouge.

L'absorption d'énergie dans l'ultraviolet est due aux variations de l'état énergétique des électrons périphériques. Dans les composés organiques cette absorption est due aux transitions d'électrons de valence σ et π à partir d'orbitales liantes sur les orbitales antiliantes correspondantes, ainsi qu'aux transitions d'électrons de paires non partagées d'hétéroatomes (électrons n) de type $n \to \pi^*$ et $n \to \sigma^*$.

Les niveaux énergétiques des électrons sont disposés selon l'ordre suivant : orbitale antiliante $\sigma^* >$ orbitale antiliante $\pi^* >$ orbitale non liante $n >$ orbitale liante $\pi >$ orbitale liante σ.

Les bandes d'absorption du spectre électronique sont caractérisées par leur longueur d'onde (λ) et l'intensité d'absorption. Cette dernière est fonction de la probabilité de la transition électronique. Normalement, on l'exprime par la valeur du coefficient d'absorption molaire dans le maximum de la bande (ε_{max} ou $\log \varepsilon_{max}$).

Les molécules d'hydrocarbures saturés ne peuvent présenter que les transitions $\sigma \to \sigma^*$ qui demandent le plus d'énergie. Les bandes qui répondent à ces transitions sont situées dans l'ultraviolet lointain, ce qui exige des appareils complexes. La bande d'absorption des alcènes et des alcynes à doubles liaisons isolées se trouve également au-dessous de 200 nm : elle est due à la transition $\pi \to \pi^*$. Les spectres électroniques d'absorption utilisés pour identifier les composants des fractions pétrolières se situent dans l'ultraviolet moyen (λ = 200-400 nm).

La conjugaison des doubles liaisons provoque un déplacement des bandes d'absorption en direction des ondes plus longues, avec accroissement de leur intensité. Les arènes absorbent également dans l'ultraviolet moyen. La spectroscopie UV est donc applicable à l'analyse des structures polyéniques et aromatiques, tous les autres hydrocarbures étant « transparents » dans le domaine ultraviolet moyen. En analysant les produits de traitement thermique des fractions pétrolières, où la présence de polyènes est possible, il faut prévoir leur séparation préalable des hydrocarbures aromatiques.

Comme le montre la figure 5.5, les spectres UV des arènes présentent des variations considérables suivant le nombre de cycles et la nature linéaire (type anthracène) ou non linéaire (type phénanthrène) de leur condensation. Le maximum d'absorption des arènes monocycliques se situe entre 255 et 275 nm. Les arènes bicycliques possèdent une bande plus intense avec le maximum à 275-290 nm et deux pics voisins entre 310 et 330 nm.

La bonne sensibilité de la spectroscopie UV permet de détecter des traces d'arènes dans les produits non aromatiques.

La présence de composés hétéroatomiques dans une fraction provoque une forte augmentation de l'absorption dans le spectre UV, ce qui risque de fausser les résultats de l'analyse Les bandes trop larges, leur recouvrement mutuel, tout cela limite considérablement le domaine d'application de la spectroscopie ultraviolette lors de l'étude de la composition des pétroles.

A la différence de l'ultraviolet moyen, tous les composés organiques absorbent dans l'infrarouge. Cette zone du spectre électromagnétique est liée aux vibrations atomiques dans les molécules. Chaque type de structure a pour caractéristique son propre jeu de bandes d'absorption, dont le nombre, la position et l'intensité sont plus ou moins influencés par la composition du reste de la molécule. La composition de groupe d'un mélange complexe est habituellement déterminée à l'aide de bandes caractéristiques: bandes intenses [à $\varepsilon > 10$ mol/(l·cm)], dont l'intensité et la forme générale demeurent pratiquement inchangées, indépendamment de la structure du reste de la molécule. La position des bandes caractéristiques varie peu : jusqu'à la mi-largeur d'une bande.

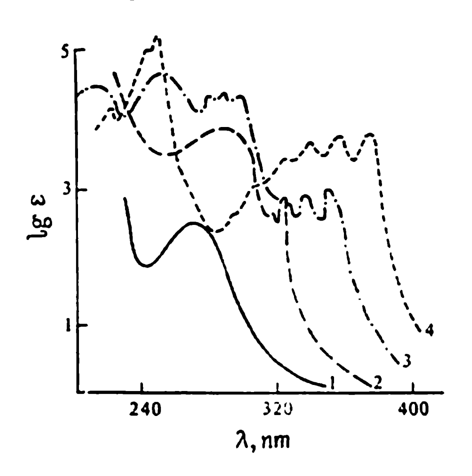


Fig. 5.5. Courbes schématiques d'absorption dans l'ultraviolet pour les principaux types d'arènes:
1 — monocycles; *2* — bicycles; *3* — polycycles à condensation non linéaire; *4* — polycycles à condensation linéaire

Les spectres IR aident à déterminer le type des pétroles. C'est l'aire (S_1) de la bande $\nu = 1610$ cm^{-1}, traduisant les vibrations des liaisons C=C du noyau aromatique, qui sert de mesure pour la teneur en arènes. La teneur en alcanes est exprimée par l'aire (S_2) de la bande $\nu = 720$ cm^{-1}, caractéristique des vibrations des liaisons C—C dans les chaînes longues. Le rapport $A = S_1/S_2$ sert d'indice d'aromaticité des pétroles. Les structures naphténiques ne peuvent être détectées à l'aide des spectres IR. Pour les pétroles méthaniques $A < 0{,}35$; pour les méthano-naphténiques $0{,}3 \leqslant A \leqslant 0{,}5$; pour les naphténiques $0{,}6 < A < 1{,}2$; pour les naphténo-aromatiques $1{,}2 \leqslant A \leqslant 3{,}5$.

Les spectres IR donnent la possibilité de déterminer la position des substituants sur le noyau benzénique: d'après les bandes d'absorption situées entre 880 et 680 cm^{-1} qui résultent de vibrations non planes des hydrogènes non substitués du cycle.

Pour les alcènes, il est possible d'évaluer les teneurs en isomères *cis* et *trans*, en α-alcènes et en structures vinylidéniques.

En se servant de spectres IR, on arrive à estimer la proportion des groupes CH_3 (selon l'intensité intégrale de la bande d'absorption $\nu = 1375$ cm^{-1}), ainsi que celle des groupes CH_2 dans les alcanes. Mais la précision de ces déterminations est mauvaise, car on y utilise les valeurs moyennes des coefficients d'absorption pour des corps différents.

5.10. Résonance magnétique nucléaire

La *méthode de RMN* trouve un large emploi à côté des techniques de spectroscopie optique dans l'étude de la structure des composés organiques. L'absorption de l'énergie de radiation de radiofréquence, utilisée dans cette méthode, est liée aux propriétés magnétiques des noyaux.

Pour obtenir un spectre RMN, l'échantillon est placé dans un champ magnétique homogène d'intensité élevée et soumis à une radiation de radiofréquence. En faisant varier la fréquence du générateur qui excite le champ magnétique perpendiculaire au champ permanent de l'aimant, on établit la condition d'absorption résonante de l'énergie. La fréquence de résonance est fonction de l'intensité du champ magnétique permanent et du moment magnétique nucléaire. C'est la *résonance magnétique protonique* (*RMP*) qu'on utilise le plus souvent pour l'étude des composés organiques, y compris le pétrole.

Les spectres RMP sont caractérisés par les valeurs des déplacements chimiques des protons. On appelle *déplacement chimique* la distance séparant les signaux résonants des protons de l'échantillon et ceux de l'étalon (le tétraméthylsilane). Cette distance dépend de l'intensité du champ magnétique (ou de la fréquence), et le déplacement chimique est mesuré en unités relatives: en « pour million » de champ ou de fréquence résonante. Le déplacement chimique est fonction de la structure moléculaire: densité électronique sur le proton et champs magnétiques secondaires induits par le mouvement des électrons des atomes voisins.

En perfectionnant l'appareillage de RMN et en utilisant des fréquences de fonctionnement toujours plus hautes (jusqu'à 100-200 MHz), on améliore la sélectivité de la localisation des protons dans différentes structures. La méthode RMP renseigne sur la distribution de l'hydrogène lié aux cycles aromatiques, aux hétéroatomes, ainsi que de l'hydrogène méthylique, méthylénique et méthinique. La résonance magnétique nucléaire présente un intérêt particulier du point de vue de l'étude des fractions pétrolières à point d'ébullition élevé.

Références

Вигдергауз М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти (Chromatographie à gaz dans l'étude du pétrole). М., Наука, 1973.

Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии (Manuel de chromatographie à gaz). М., Высшая школа, 1975.

Гайле А. А. Физико-химические основы процессов разделения углеводородов с использованием избирательных растворителей (Bases physico-chimiques des procédés de séparation des hydrocarbures par solvants sélectifs). Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1978.

Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии (Utilisation de la spectroscopie UV, IR et RMN en chimie organique). М., Высшая школа, 1971.

Коган В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация (Rectification azéotropique et extractive). Л., Химия, 1971.

Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей (Analyse moléculaire des pétroles par spectrométrie de masse). М., Недра, 1973.

Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением (Composition chimique des pétroles et des gaz naturels en fonction de leur origine). М., Недра, 1972.

Черный И. Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза (Fabrication des monomères et de la matière première de la synthèse pétrochimique). М., Химия, 1973.

Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения (Principes physico-chimiques de la séparation chromatographique). М., Химия, 1976.

Breck D. Zeolite Molecular Sieves. New York, 1974.

8--0694

CHAPITRE 6

ALCANES DU PÉTROLE

6.1. Teneur totale en alcanes des pétroles et des gaz associés

Les *alcanes* (*hydrocarbures méthaniques*) sont des corps gazeux, liquides ou solides. Les composés gazeux comportent dans leur chaîne 1 à 4 atomes de carbone (C_1-C_4) et entrent dans la composition des gaz associés et naturels (méthane, éthane, propane, butane, isobutane). Les composés renfermant entre 5 et 15 carbones (C_5-C_{15}) sont des liquides. En commençant par l'hexadécane (C_{16}), les alcanes normaux sont des solides qui, à température ordinaire, peuvent se trouver dans le pétrole et dans les fractions à haut point d'ébullition à l'état dissous ou cristallin.

La teneur totale en alcanes des pétroles est généralement comprise entre 25 et 30 % volumiques (sans compter les gaz dissous). Si l'on tient compte des hydrocarbures dissous, cette teneur atteint 40 à 50%, parfois même 50-70 %. Mais il y a des pétroles où le taux des alcanes n'est que de 10 à 15 %. Parmi les pétroles soviétiques les plus riches en alcanes sont ceux d'Ozeksouat (région de Stavropol'), de Manguychlak, le pétrole paraffineux de Grozny, certains bruts d'Emba et de Ferghana, ceux d'Ichimbaï, de Maïkop, de Touïmazy, de Bougourouslan, de Romachkino, de Markovo et quelques autres.

Avec l'augmentation de la masse moléculaire moyenne des fractions pétrolières leur teneur en alcanes diminue. Les fractions moyennes distillant entre 200 et 300 °C n'en renferment jamais plus de 55-61 %, alors que vers 500 °C leur quantité tombe à 19-5 % et plus. Seuls les pétroles très paraffineux de Manguychlak échappent à cette règle. Ainsi, le pétrole d'Ouzen' présente une tendance nette à l'accroissement de la teneur en alcanes avec l'élévation de la température de fractionnement, bien que dans les fractions les plus lourdes cette teneur baisse progressivement.

Les proportions d'alcanes dans les pétroles varient suivant les gisements. Si l'on prend une large fraction distillant entre le début d'ébullition et 300 °C, la teneur en alcanes atteindra 88 % pour

le pétrole de Manguychlak, 52-71 % pour les bruts de Sibérie, 55 % pour les pétroles de Tatarie et 30-40 % pour ceux de Bakou. Les alcanes des fractions supérieures sont des solides: paraffine et, en partie, cérésine.

Parmi les alcanes pétroliers on trouve les isomères normaux ou ramifiés, leurs quantités relatives étant fonction du type de pétrole. Ainsi, dans les pétroles de transformation poussée les alcanes normaux constituent souvent 50 % et plus de tous les isomères, étant suivis d'isomères substitués par le méthyle en position 2. Les isomères substitués en 3 sont un peu moins nombreux. Les isomères substitués en 2 et en 3 représentent toujours la majeure partie des alcanes monosubstitués, la proportion de tous les autres isomères d'un hydrocarbure étant peu considérable. Les isomères disubstitués sur un même carbone sont rares. Les plus fréquents sont les isomères de structure symétrique.

On trouve également de faibles quantités d'isomères à chaîne latérale plus longue que le méthyle. Cette règle connaît quelques exceptions. Par exemple, si l'on a trouvé des hydrocarbures très ramifiés dans le pétrole du gisement Anastassievsko-Troïtskoïe (Krasnodar) et dans celui de Neftianyé Kamni, le premier pétrole est, en revanche, pratiquement dépourvu d'hexane, d'heptane et d'octane.

Les bruts à base naphténique sont caractérisés par une forte teneur en isoalcanes: 75 % et plus de la totalité des isomères. Si l'on considère les hydrocarbures ramifiés de l'essence du pétrole de Jirnovsk, on remarquera une prédominance marquée de ceux à deux substituants. Ce même pétrole ne contient pas deux cycloalcanes les plus simples (cyclopentane et cyclohexane).

Les alcanes ramifiés à un carbone tertiaire constituent un peu moins de la moitié des alcanes totaux dans les fractions essence du pétrole de Neftianyé Kamni; viennent ensuite les hydrocarbures à deux substituants; ceux à trois substituants sont très peu nombreux.

La répartition des alcanes ramifiés entre les différentes fractions pétrolières est inégale. Dans le pétrole de Ponca City la fraction C_6-C_{10} renferme quelque 50 % de leur quantité totale, la fraction C_{11}-C_{17} 32,2 % et la fraction C_{18}-C_{25} seulement 10,8 %. Les hydrocarbures en C_{26}-C_{38} constituent à peu près 5,9 % des alcanes ramifiés totaux de ce pétrole.

Les méthodes les plus récentes ont été mises en œuvre pour étudier la composition hydrocarbonée individuelle de la fraction distillant entre 140 et 180 °C du pétrole de Ponca City. On a isolé et identifié 49 alcanes et cycloalcanes: 84 % de tous les hydrocarbures possibles du distillat (10 % par rapport au pétrole), y compris six diméthyloctanes sur 12 possibles: les méthyles en 2,4; 2,5; 2,6; 3,4; 4,4 et 4,5. Les teneurs en 6 autres diméthyloctanes (en 2,2; 2,3; 2,7; 3,3; 3,5 et 3,6) seraient insignifiantes.

Tableau 6.1

Alcanes et paraffine des bruts types des principales régions pétrolifères de l'Union Soviétique

Région, gisements	Taux des fractions distillant au-dessous de 350 °C (% massiques)	Taux de la paraffine (% massiques)	Taux des alcanes dans la fraction totale 28-200 °C (% massiques)	
			normaux	ramifiés
Sibérie occidentale				
Oust'-Balyk, Zapadny Sourgout, Samotlor	39-68	0,5-0,8	24-42	28-51
Sibérie orientale				
Markovo	55-92		33-35	38-54
Azerbaïdjan				
Sourakhany (brut huileux), Balakhany, Bibi-Eïbat, Karadag (brut huileux), Binagadi	38-59	0,52-0,96	Jusqu'à 27 (prédominance des cycloalcanes)	Jusqu'à 23
Karadag (brut paraffineux), Zyrinskoïé		9,6-13,8		
tous les autres		1,6-4,6		
Tchétchéno-Ingouchie		4,0-9,6	45-66	
Daghestan Nord et Sud		Très paraffineux	29-31	31-33
Région de Stavropol'	48,5-58,5	14,3-23,6	51-78	
Ukraine				
bruts subcarpatiques		8,0-17,5	Prédominance des cycloalcanes	
tous les autres		Peu paraffineux		
Biélorussie	40,2-59,3 (fractions distillant jusqu'à 300 °C)	6	Prédominance des alcanes normaux	
Région de Kouïbychev		Paraffineux	Teneur élevée en alcanes	
Région d'Orenbourg	27-65		58-75	39-43
Région de Saratov	Jusqu'à 74,5	6,6-10,4	34-55	
Région de Volgograd			38-66	
Région d'Astrakhan		11-26	Jusqu'à 83	
Tatarie	40-47		55-69	
Uzbekistan et Kirghizie	42-55	Très paraffineux	50-60	
Kazakhstan				
Anja et Karatobé	8-35,3	0,44-2,74	50-90	Prédominance des alcanes ramifiés
Kenkiak	61,5-62	Paraffineux	28-56	
Manguychlak	30-50	9-29	20-58	
Sakhaline				
Katangli	30,9-55,6	Moins de 1	Prédominance des cycloalcanes	
Paromaï, Nekrassovsk	72,8-82			
Toungor		4,87	(40 à 80)	
Bachkirie			59-77	

Deux hydrocarbures — diméthyl-2,6 octane et méthyl-2 propyl-3 hexane — se trouvaient dans le pétrole en quantités anormalement élevées (respectivement, 0,55 et 0,64 %). La quantité de chacun des autres hydrocarbures était de l'ordre de quelques centièmes de pour cent. Le premier de ces hydrocarbures peut être rangé parmi les analogues hydrogénés des isoprénoïdes acycliques; le second serait dérivé d'un terpène monocyclique, le silvestrène.

Les teneurs des pétroles soviétiques en alcanes et en paraffine sont données dans le *Tableau 6.1*.

6.2. Alcanes gazeux

Gaz d'hydrocarbures

Suivant la nature des gisements et les procédés de production les gaz d'hydrocarbures sont subdivisés en naturels, associés et ceux des gisements à condensat.

Les *gaz naturels* (*libres*) sont extraits de gisements ne contenant que du gaz et renferment essentiellement du méthane avec de faibles quantités d'éthane, de propane, de butanes et de pentanes, ainsi que d'azote, de sulfure d'hydrogène et de dioxyde d'azote (*Tableau 6.2*).

Tableau 6.2

Composition des gaz naturels de quelques gisements de l'Union Soviétique (% volumiques)

Gisement	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	CO_2	N_2 + gaz rares
Saratov	94,7	1,80	0,25	0,05		3,0	3,0
Maïkop *	53,6	14,2	11,7	8,2	5,4	6,9	
Krasnokamsk	19,4		48,6			0,4	
Ferghana	63,0		27,3			3,0	
Stavropol'	98,0	0,61	0,44	0,05		0,9	
Melnikovo	88,0		0,8				
Dachava	98,3	0,33	0,12	0,15			0,6
Gazli	94,9	3,5	0,9	0,6			
Ourengoï	98,5	0,10	Traces	Traces	Absent	0,21	1,112
Medvejié	98,6	0,35	0,02	0,003	0,04	0,22	0,017
Komsomolskoïé	97,8	0,15	0,004	0,001	Absent	0,28	1,74
Zapolarnoïé	98,5	0,20	0,05	0,012	Traces	0,50	0,70

* Renferme 220 g/m³ de gazoline.

Ces gaz sont dits secs. Ils contiennent 93 à 99 % de méthane et très peu d'éthane et de propane. Des hydrocarbures à masse moléculaire plus élevée ne s'y trouvent, en règle générale, que sous forme de traces, bien qu'il y ait des gaz où leurs proportions sont plus impor-

tantes. On trouve dans les gaz un peu de dioxyde de carbone et d'azote.

Le gaz du gisement d'Orenbourg (gaz et gaz à condensat) se distingue par sa composition inhabituelle. Le gisement de gaz est massif, haut de 514 m, bordé de pétrole. La limite gaz-pétrole se trouve à 1750 m et la limite eau-pétrole à 1770 m. Tous les puits produisent, en plus du gaz, du condensat et du sulfure d'hydrogène.

La composition du gaz du gisement d'Orenbourg est la suivante (% volumiques).

CH_4	81,5	C_5H_{12}	0,4-2,8
C_2H_6	3,1-5,4	C_6H_{14}	0-0,9
C_3H_9	1,03-2,1	N_2	2,4-7,4
iso-C_4H_{10}	0,15-0,7	CO_2	1,0-3,2
n-C_4H_{10}	0,32-2,1	H_2S	1,3-4,5

Dans les différents endroits de ce vaste champ les proportions de certains composants présentent des variations.

Le plus riche gisement soviétique de gaz naturel est celui d'Ourengoï (Sibérie orientale). Sa composition est suivante (en % volumiques): N_2 0,90-1,09; CO_2 0,21-0,44; CH_4 85,31-97,88; C_2H_6 0,82-5,81; C_3H_8 [illegible] 5,3; $\sum C_4$ 0,014-2,05; $\sum C_5$ 0,02-0,18. Le sulfure d'hydrogène y est pratiquement absent. Une conduite maîtresse actuellement en construction reliera la Sibérie orientale à l'Europe occidentale.

Composition des gaz associés au pétrole et des gaz des gisements à condensat

Les *gaz associés* sont extraits en même temps que le pétrole. Lorsque le pétrole surgit à la surface, le gaz s'en sépare par baisse de pression. Les gaz associés (*Tableau 6.3*) sont de type humide et fournissent une essence légère dite *essence de gaz* ou *gazoline*.

Les *gaz à condensat* sont riches en méthane, ainsi qu'en hydrocarbures haut-moléculaires caractéristiques des fractions pétrolières essence, lampant, parfois même diesel. La majeure partie des gisements découverts et mis en production ces dernières années appartiennent à ce type. Leurs gaz renferment 2 à 5 %, parfois plus, d'hydrocarbures liquides (*Tableau 6.4*).

Les condensats des gisements de gaz à condensat d'Asie centrale (l'étude a porté sur 50 condensats différents) sont principalement constitués de fractions essence (ligroïne) (100-200 °C) ou d'hydrocarbures en C_7-C_{13}. Le taux de la partie la plus légère des condensats (bouillant au-dessous de 100 °C) est rarement supérieur à 10 %. Certains condensats se distinguent par une teneur élevée en homologues benzéniques (20 à 30 % et plus) et cyclohexaniques (jusqu'à 20-25 %). D'autres sont pauvres en ces hydrocarbures et riches en homologues du cyclopentane.

Tableau 6.3

Composition des gaz associés au pétrole, en % volumiques

Gisement	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	CO_2	H_2	N_2 + gaz rares
Touïmazy	41	19,5	18,3	6,4	2,8			12,0
Zapadny Kouch-Dag	86,8	4,5	3,0	2,0	3,2	0,4		0,1
Anastassievsko-Troïtskoïé	85,1	5,0	1,0	1,0	2,8	5,0		0,1
Novo-Dmitrovskoïé	69,2	10,0	10,0	5,0	5,0	0,7		0,1
Sokolova Gora	53,0	9,0	11,2	10,0	5,8	1,0		10,0
Chpakovskoïé	41,2	15,0	15,8	6,9	4,0	0,1		17,0
Bavly	38,5	21,0	20,0	8,0	3,5	0		9
Iablonovy ovrag	29,6	16,0	16,5	8,8	3,5	0,6		27
Ichimbaï	53,6	14,9	12,7	7,7	2,6	0,8	4,0	3,7
Romachkino	46,5	21,4	14,4	4,5	2,2			11,0
Moukhanovo	31,4	19,0	22,0	9,5	5,0	4,0	0,1	9,0
Grozny	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8			
Péninsule d'Apchéron	90-94	0,1-3,0	0,1-0,8	1,6	0,3-2,0	1-8		

Les hydrocarbures qui constituent les condensats présentent les particularités suivantes: parmi les alcanes ramifiés les monométhylés en 2, 3 et 4 sont les plus fréquents. Le méthyl-2 pentane, le méthyl-2 hexane et le méthyl-2 heptane viennent en première position. Parmi les diméthylés sont présents surtout les isomères portant les méthyles en 2,3 et en 2,4. Les hydrocarbures cyclopentaniques sont essentiellement représentés, outre le cyclopentane, par ses

Tableau 6.4

Composition de quelques gaz à condensat, en % volumiques

Gisement	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CO_2	C_5 et plus lourds	N_2 + gaz rares
Chébélinka	93,6	4,0	0,6	0,7	0,1	0,4	0,6
Stepnoïé (région de Saratov)	95,1	2,3	0,7	0,4	0,5	0,8	0,5
Karaganda	89,3	3,1	1,8	1,1		4,7	
Kanev	88,5	3,8	2,9	1,7		1,3	1,4

dérivés méthylés et éthylés ainsi que par les diméthyl-1,2 et diméthyl-1,3 cyclopentanes. Dans la plupart des cas, les condensats contiennent tous les trois isomères du diméthylcyclohexane, parmi lesquels le diméthyl-1,3 cyclohexane est majoritaire: 50 à 70 % de la quantité totale d'isomères.

En traitant les gaz de raffinerie dans les installations de fractionnement des gaz, on obtient les fractions d'hydrocarbures énumérées ci-dessous, pures à 90-96 % (volumiques):

1° éthane: produit de départ de la pyrolyse, agent frigorifique dans les installations de déparaffinage des huiles de graissage et de séparation du xylène, etc.;

2° propane: produit de départ de la pyrolyse, de la préparation du gaz liquéfié, agent frigorifique;

3° isobutane: matière de base des installations d'alcoylation et de la fabrication du caoutchouc synthétique;

4° *n*-butane: produit de départ de la pyrolyse, de la fabrication du caoutchouc synthétique, un des composants du gaz domestique liquéfié, etc.;

5° isopentane: produit de départ pour la production du caoutchouc isoprénique, composant des essences à indice d'octane élevé;

6° pentane: matière de base pour des procédés d'isomérisation et de pyrolyse, de fabrication de pentanols.

6.3. Alcanes liquides

Hydrocarbures des fractions légères du pétrole

Dans les conditions normales, les alcanes en C_5-C_9 qui entrent dans la composition des fractions essence sont des liquides. Une étude qui portait sur les hydrocarbures individuels isolés de 10 types de pétroles soviétiques a permis de constater que les fractions essence sont surtout représentées par des composés à substituants les plus simples, exception faite des pétroles des gisements d'Anastassievsko-Troïtskoïé et de Neftianyé Kamni qui renferment des isomères à chaînes latérales longues.

Les données disponibles sur les teneurs en alcanes individuels des coupes essences ayant les mêmes limites de distillation (moyenne prise sur 77 pétroles soviétiques et étrangers) laissent voir que c'est l'hydrocarbure le plus simple qui est toujours le plus abondant et qu'ensuite vient son isomère méthylé en 2 ou en 3.

Sur 35 nonanes théoriquement possibles 24 ont déjà été isolés. Ont été trouvés tous les 5 hexanes, 7 sur 9 heptanes, 16 sur 18 octanes. Quantitativement, les isomères très ramifiés ne jouent aucun rôle significatif.

Ainsi, la part de l'octane et de ses trois isomères les plus simples s'élève à plus de 85 % des octanes totaux. De façon analogue, l'hexane et ses isomères simples représentent 97 % de tous les hexanes.

En analysant les essences de pétroles différents par une méthode combinée, on a pu identifier jusqu'à 90 % des hydrocarbures: alcanes, cycloalcanes en C_5 et C_6 et arènes. Certaines corrélations ont été établies qui concernent la distribution des hydrocarbures

Tableau 6.5

Hydrocarbures les plus abondants des essences de quelques pétroles différents

D'après Pétrov

Pétrole de choix de Sourakhany		Pétrole de Touïmazy		Pétrole de Kostchaguyl	
Hydrocarbure	Teneur (% massiques)	Hydrocarbure	Teneur (% massiques)	Hydrocarbure	Teneur (% massiques)
Méthylcyclohexane	20,05	Heptane	9,74	Méthylcyclohexane	13,06
Cyclohexane	7,37	Hexane	8,43	Diméthyl-1,3 cyclohexane	6,19
Diméthyl-1,3 cyclohexane	5,68	Octane	7,12	Cyclohexane	4,64
Diméthyl-1,2 cyclopentane	5,49	Pentane	6,32	Triméthyl-1,2,4 cyclopentane	4,10
Méthylcyclopentane	4,59	Butane	4,69	Méthyl-2 butane	3,55
Triméthyl-1,2,4 cyclopentane	3,45	Méthyl-2 heptane	4,69	Méthylcyclopentane	3,51
Méthyl-2 hexane	3,16	Méthylcyclohexane	3,74	Triméthyl-1,1,3 cyclopentane	3,39
Diméthyl-1,1 cyclohexane	2,99	Méthyl-2 butane	3,57	Triméthyl-1,2,3 cyclopentane	2,52
Ethylcyclohexane	2,23	Méthyl-3 hexane	3,43	Diméthyl-1,2 cyclopentane	2,39
Triméthyl-1,2,3 cyclopentane	2,05	Méthyl-2 pentane	3,06	Diméthyl-1,2 cyclohexane	2,27
Total	57,06	**Total**	54,79	**Total**	45,62

dans l'essence en fonction du type de pétrole. Les essences de pétroles différents contiennent à peu près le même jeu d'hydrocarbures, mais en proportions variables. Les 10 hydrocarbures les plus abondants de chaque essence en représentent à peu près 50 % (*Tableau 6.5*).

Les paraffines liquides en C_{10}-C_{18}, utilisées dans la fabrication des alcools et des concentrés protéiques vitaminés, sont tirées des fractions diesel par déparaffinage au carbamide ou par adsorption sur tamis moléculaire (zéolites).

Hydrocarbures des fractions moyennes

Il est beaucoup plus difficile d'examiner les hydrocarbures constituant les fractions moyennes du pétrole; en témoigne l'exemple

des bruts de Romachkino et d'Arlan. Les deux pétroles sont riches en composés sulfurés (respectivement, 1,8 et 2,84 % de soufre) et en matières résineuses (9,9 et 20,3 %). Ce sont des huiles à base paraffinique (teneurs respectives en paraffine 4,9 et 4,7 %). L'étude a été effectuée selon un programme unique. On a procédé à la caractérisation générale des pétroles et, parallèlement, à l'étude de leurs hydrocarbures individuels. Le pétrole désasphalté à basse température était soumis à la distillation pour isoler la fraction 180-350 °C qui faisait l'objet de l'étude ultérieure. La fraction contenait quelque 19 % d'alcanes normaux et 20 % d'arènes. Au cours de l'étude on a appliqué diverses méthodes de séparation et d'identification des hydrocarbures.

En utilisant la chromatographie d'adsorption sur silicagel, les fractions étroites 180-200, 200-300 et 300-350 °C ont été séparées en deux parties: 1° mélange alcanes + cycloalcanes et 2° mélange arènes + composés sulfurés. Les alcanes normaux étaient séparés par complexation sur carbamide et puis identifiés comme d'habitude à l'aide de la chromatographie gaz-liquide. Les hydrocarbures isolés par le thiocarbamide renferment à côté d'alcanes normaux une certaine quantité d'alcanes à chaîne ramifiée et de cycloalcanes. Ainsi, il a été établi que les hydrocarbures cristallisables de la fraction distillant entre 300 et 350 °C du pétrole de Romachkino, complexés par le thiocarbamide, étaient constitués à 60 % d'alcanes normaux et à $\approx$40 % d'alcanes ramifiés et de cyclanes.

Au cours de l'expérience on a mis au point une autre méthode d'isolement des alcanes normaux à partir d'un mélange d'hydrocarbures saturés — par chromatographie d'adsorption sur charbon actif. Par la suite, cette méthode a été perfectionnée et appliquée à la séparation des alcanes ramifiés et des cyclanes: mélange le plus difficile à séparer parmi les hydrocarbures pétroliers. Dans le distillat 180-350 °C des deux pétroles on a pu trouver les alcanes normaux allant de C_{11} (undécane) jusqu'à C_{20} (eicosane). La teneur en chacun des hydrocarbures est de l'ordre de 0,4-0,5 %. L'analyse des fractions lampant de 77 pétroles soviétiques et étrangers révèle également la présence de 10 isomères du décane. Si l'on a pu isoler, de façon partielle, certains de ces isomères, la plupart ont été détectés par spectrophotométrie. Pour ce qui est des hydrocarbures C_{11}-C_{16}, les fractions considérées renferment undécane, dodécane, tri et tétradécane, pentadécane et hexadécane (cétane). En utilisant la réaction de déshydrogénation, on a trouvé dans la fraction initiale (180-350 °C) non seulement des homologues du benzène (20 composés à Eb = 170-215 °C) et du naphtalène (20 composés, Eb = 215-300 °C), mais aussi deux hydrocarbures de structure mixte : le cyclohexylbenzène et le cyclohexyl-1 phényl-2 éthane.

Si l'on fait le bilan des études relatives aux hydrocarbures individuels du pétrole, leur nombre total s'élevera à plus de 600 (isolés

ou identifiés avec certitude). Les alcanes normaux sont les hydrocarbures pétroliers le mieux étudiés.

On a prouvé la présence dans le pétrole de tous les alcanes normaux depuis le butane (Eb = 0,5 °C) jusqu'au tritriacontane $C_{33}H_{68}$ (Eb = 475 °C). Certains ont été isolés sous une forme pure (plus de 99 % moléculaires). Dans les pétroles le pourcentage d'alcanes normaux diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire; la quantité d'homologues supérieurs est inférieure ou égale à 0,1 %.

Hydrocarbures isoprénoïdes du pétrole

Les hydrocarbures de structure isoprénoïde ont été trouvés dans le pétrole vers les années soixante. On range dans la catégorie des *isoprénoïdes aliphatiques* les polyterpènes aliphatiques à squelette polyisoprénique où les substituants méthyles présentent une alternance caractéristique (un méthyle pour trois méthylènes). On peut les considérer comme produits de polymérisation de l'isoprène. Le nom usuel d'« hydrocarbures isoprénoïdes du pétrole » est appliqué d'une manière tout à fait conventionnelle aux alcanes ramifiés qui sont des analogues hydrogénés des isoprénoïdes.

La structure des hydrocarbures isoprénoïdes du pétrole en C_{14}-C_{20} peut être représentée comme suit:

C_{14} C_{15}

C_{16} C_{17}

C_{18}

C_{19}

C_{20}

Ce type d'hydrocarbures est représenté avant tout par les diméthyl-2,6, triméthyl-2,6,10 et tétraméthyl-2,6,10,14 alcanes. A l'heure actuelle, la synthèse de la plupart des hydrocarbures isoprénoïdes du pétrole est décrite à titre de référence. En règle générale, la synthèse des composés de ce type suit le schéma: cétone → alcool → hydrocarbure non saturé → alcane.

Les caractéristiques physiques de quelques hydrocarbures isoprénoïdes sont rassemblées dans le *Tableau 6.6*.

Le pristane et le phytane ont été trouvés pour la première fois dans les pétroles d'Iran et du Texas oriental. Comme nous l'avons

Tableau 6.6

Propriétés physiques de quelques hydrocarbures isoprénoïdes du pétrole

Hydrocarbure	$t_{éb}$ sous 0,1 MPa, °C (déduit)	t_{cong}, °C	n_D^{20}	ρ^{20}, kg/m³
Triméthyl-2,6,10 undécane (farnésane)	236,2-237,5	< −100	1,4270	759,3
Triméthyl-2,6,10 dodécane	253	< −90	1,4335	771,4
Triméthyl-2,6,10 tétradécane	285	< −80	1,4361	780,6
Triméthyl-2,6,10 pentadécane	300	< −70	1,4400	784,5
Tétraméthyl-2,6,10,14 pentadécane (pristane)	331,2-332,5	< −70	1,4390	784,5
Tétraméthyl-2,6,10,14 hexadécane (phytane)	352,5-353,0	< −70	1,4420	793,5

fait remarquer dans le *Chapitre 3*, on lie la formation des hydrocarbures isoprénoïdes du pétrole à la présence du phytol dans les plantes.

Il ressort du *Tableau 6.7* que les pétroles renferment tous les sept hydrocarbures isoprénoïdes en C_{14}-C_{20}. Leur taux total dans le pétrole est égal à 1,5-2 %. La teneur en chaque hydrocarbure est de l'ordre de 0,2-0,3 %. Certains bruts sont plus riches en pristane (C_{19}) et en phytane (C_{20}).

Tableau 6.7

Teneurs en hydrocarbures isoprénoïdes de quelques pétroles différents (% massiques)

D'après Sanine

Hydrocarbure	Pétrole		
	Romachkino	Irkoutsk	Texas oriental
Triméthyl-2,6,10 undécane	0,2	0,2	0,1
Triméthyl-2,6,10 dodécane (farnésane)	0,2	0,2	0,2
Triméthyl-2,6,10 tridécane	0,2	0,15	0,2
Triméthyl-2,6,10 tétradécane	0,1	0,1	
Triméthyl-2,6,10 pentadécane	0,2	0,3	0,06
Tétraméthyl-2,6,10,14 pentadécane (pristane)	0,2	0,3	0,5
Tétraméthyl-2,6,10,14 hexadécane (phytane)	0,4	0,5	0,2

La teneur en hydrocarbures isoprénoïdes a été déterminée pour quatre pétroles soviétiques à base paraffinique [bruts de Romachkino, de Grozny, de Sourgout (Sibérie occidentale) et d'Ousinsk (Oukhta)]. Outre les hydrocarbures en C_{14}-C_{20} mentionnés plus haut, l'étude portait sur les alcanes diméthylés en C_{11}-C_{13}: diméthyl-2,6 nonane, diméthyl-2,6 décane, diméthyl-2,6 undécane. La teneur totale en 10 nouveaux hydrocarbures de composition C_{11}-C_{20} (diméthylés en 2,6; triméthylés en 2,6,10 et tétraméthylés en 2,6,10,14) atteint 2-3 %.

Les pétroles sont donc riches en hydrocarbures isoprénoïdes, dont la majeure partie (30-40 %) est représentée par le pristane et le phytane. Leur proportion est surtout importante dans les bruts paraffineux.

Pétrov a étudié 320 échantillons de pétroles qui venaient pratiquement de tous les grands bassins pétrolifères et gazifères de l'Union Soviétique. L'analyse était effectuée par chromatographie gaz-liquide et par spectrométrie de masse.

Tous les pétroles étudiés peuvent être divisés en deux catégories, A et B (*Tableau 6.8*). Dans la catégorie A on range les pétroles, dont

Tableau 6.8

Composition de groupe des pétroles de types chimiques différents (fraction 200-430 °C), en % massiques

Les chiffres entre parenthèses correspondent aux concentrations les plus fréquentes des hydrocarbures d'une classe donnée dans les pétroles du type envisagé

Type	Alcanes totaux	Cycloalcanes	Arènes	Alcanes normaux	Alcanes ramifiés
A^1	15-60 (25-50)	15-45 (20-40)	10-70 (20-40)	5-25 (8-12)	0,05-6,0 (0,5-3)
A^2	10-30 (15-25)	20-60 (35-55)	15-70 (20-40)	0,5-5 (1-3)	1,0-6,0 (1,5-3)
B^2	5-30 (10-25)	20-70 (35-55)	20-80 (20-45)	0,5	0,5-6,0 (0,2-3,0)
B^1	4-10 (6-10)	20-70 (50-65)	25-80 (25-50)		

les chromatogrammes présentent des pics d'alcanes normaux en quantités analytiques. Ces pics sont absents sur les chromatogrammes des fractions considérées des pétroles de la catégorie B. Les pétroles de chaque catégorie sont à leur tour subdivisés en deux sous-types: A^1 ou A^2, suivant la concentration relative en hydrocarbures normaux et isoprénoïdes et B^1 ou B^2, selon la présence ou l'absence d'hydrocarbures isoprénoïdes.

Les pétroles A^1 constituent le type le plus répandu dans la nature (pétroles forméniques et naphténo-forméniques). Le sous-type A^2 est assez rare. Il correspond aux bruts naphténo-paraffiniques et paraffino-naphténiques. Le trait caractéristique de la plupart des pétroles A^2 est la prédominance marquée des hydrocarbures isoprénoïdes sur les normaux, dont la proportion est inférieure, en moyenne, d'un ordre de grandeur à celle dans les pétroles A^1. Pourtant, la répartition relative des alcanes demeure à peu près la même.

Le type B^2 correspond aux pétroles forméno-naphténiques et naphténiques. Il est plus fréquent que le type A^2. Dans beaucoup de pétroles B^2 les hydrocarbures isoprénoïdes sont répartis de façon analogue aux pétroles A^1 et A^2, bien qu'il y ait pas mal de bruts relativement moins riches en pristane et en phytane. Les pétroles B^1 sont caractérisés par l'absence totale de pics d'alcanes reliques sur les chromatogrammes. Dans ces pétroles la teneur en cycloalcanes est maximale (bruts naphténiques ou naphténo-aromatiques).

Si l'on ne considère que la partie saturée de la fraction 200-430 °C, les teneurs en cycloalcanes à 1-5 cycles varient comme suit : 75-95 % dans les pétroles B^1 et B^2, 60-75 % dans les A^2 et 30-60 % dans les A^1.

Ainsi, l'image chromatographique de la répartition relative des concentrations en hydrocarbures reliques varie parallèlement au type chimique du pétrole. Au fond, on peut la considérer comme « visage » chromatographique d'un pétrole.

6.4. Alcanes solides

Les alcanes en C_{16} et plus (paraffines, cérésines) sont des corps solides dans les conditions ordinaires.

La *paraffine* est un mélange d'hydrocarbures solides de la série méthanique, de structure normale pour la plupart, avec en plus une certaine quantité d'alcanes ramifiés (cérésines) et de composés portant dans une longue chaîne de type alcanique des noyaux aréniques ou cyclaniques. Les teneurs en paraffine des différents pétroles sont données dans le *Tableau 6.9*.

A masses moléculaires égales, les points de fusion des cérésines sont inférieurs à ceux des isomères normaux. La densité de la paraffine est comprise entre 865,0 et 940,0 g/cm³ pour l'état solide et entre 777,0 et 790,0 g/cm³ pour l'état fondu. La solubilité de la paraffine dans les substances organiques est mauvaise, l'exception faite du sulfure de carbone qui dissout 12 parties de paraffine. L'essence légère en dissout 11,7 parties.

Les points de fusion des composants individuels de la paraffine sont d'autant plus hauts que leur masse moléculaire est plus élevée. C'est l'hexadécane qui possède le point de fusion minimal parmi les hydrocarbures constituant la paraffine (18 °C). La paraffine natu-

Tableau 6.9

Teneurs en paraffine de quelques pétroles d'U.R.S.S.

Pétrole (gisement)	ρ^{20}, kg/m³	Teneur en paraffine, en %	Pétrole (gisement)	ρ^{20}, kg/m³	Teneur en paraffine, en %
Okha	929,0	0,03	Sourakhany, paraffineux	868,0	2,5
Dossor	860,0	0,31	Grozny, peu paraffineux	835,0	2,3
Artemovskoïé	924,0	0,62	Touïmazy	852,0	3,3
Grozny, non paraffineux	862,0	0,5	Sourakhany, haute qualité	853,0	4,0
Sourakhany, huileux	879,0	0,9	Chorsou	923,0	4,9
Saguyz	853,0	1,1	Zykh	828,0	7,5
Ichimbaï	867,0	1,4	Grozny, paraffineux	843,0	9,0
Ramany, paraffineux	860,0	1,5	Goragorski	857,0	13,0
Novostepanovskoïé	863,0	1,9	Ozek-Souat	822,0	20,0

relle tirée du pétrole ne possède pas de point de fusion net, étant un mélange de plusieurs hydrocarbures.

Suivant sa température de fusion la paraffine est molle (moins de 45 °C), moyennement fusible (entre 45 et 50 °C) et dure (50 à 65 °C).

Les paraffines dures sont présentes dans tous les pétroles, mais leur taux est le plus souvent assez faible, de quelques dixièmes à cinq pour cent. Dans les pétroles paraffineux leur proportion atteint 7-12 %. Une teneur très élevée en paraffines dures (15-20 %) est caractéristique des bruts d'Ozek-Souat, de Jétibaï et d'Ouzen' (Manguychlak).

L'état de la paraffine dans le pétrole est avant tout fonction de la température. A températures supérieures à 40 °C sa solubilité dans le pétrole devient illimitée.

La paraffine tirée du pétrole brut se présente le plus souvent sous forme de cristaux fins : cela est dû à la présence de matières résineuses, ainsi qu'au fait que les cérésines contenues dans la paraffine ont la faculté de retenir les huiles.

Presque toujours les paraffines renferment, en faible quantité, des hydrocarbures liquides (huiles) : résidus de la fraction pétrolière. Les paraffines liquides (distillant jusqu'à 360-370 °C) sont constituées par 90-93, voire 99 % (massiques) d'alcanes à chaîne droite. Les paraffines solides (distillant jusqu'à 460-500 °C) contiennent plus de 75 % (massiques) d'alcanes normaux et de petites quantités de cycloalcanes et d'hydrocarbures ramifiés. Parmi les hydrocarbures autres que les alcanes normaux, les alcanes ramifiés sont les plus abondants, suivis de loin par les cycloalcanes, alors que les arènes s'y trouvent en quantités très faibles. Les cycloalcanes des

paraffines sont pour la plupart des dérivés alcoylés du cyclopentane et du cyclohexane. Les paraffines à point de fusion élevé renferment des quantités sensibles de cyclanes à noyaux condensés

C_n ou C_n

On n'a pu détecter que des traces d'arènes dans les paraffines à bas point de fusion, tandis que la teneur en arènes des paraffines résiduelles atteint plusieurs pour cent (hydrocarbures phénylméthaniques, dérivés du naphtalène et des arènes à trois ou plus cycles condensés). La teneur en paraffine croît parallèlement à la diminution de la densité du pétrole.

On fabrique les paraffines dures en déshuilant par solvants sélectifs les gatschs obtenus lors de la préparation d'huiles ou de distillats paraffiniques à partir de bruts paraffineux et très paraffineux. La paraffine crue a les caractéristiques suivantes: teneur en huile: 1-2 % (massiques); point de fusion: 52-55 °C; point éclair en creuset fermé: 220 °C. Cette paraffine est soumise à une nouvelle épuration dans les installations d'épuration par adsorption ou d'hydroraffinage. Voici les caractéristiques commerciales exigées des paraffines.

Caractéristique	B_1	B_2	B_3	B_4
Point de fusion, en °C	50-52	52-54	54-56	56-58
Teneur en huile, % massiques	$\leqslant 0,8$	$\leqslant 0,5$	$\leqslant 0,5$	$\leqslant 0,5$
Pénétration d'aiguille (effort = 100 G), en mm	$\leqslant 18$	$\leqslant 16$	$\leqslant 14$	$\leqslant 13$

Les *cérésines* sont des alcanes solides, ordinairement ramifiés, parfois de nature hybride.

Si une paraffine technique ordinaire en C_{20}-C_{35}, de structure normale par excellence, fond au-dessous de 50-55 °C, les points de fusion des alcanes ramifiés à même masse moléculaire sont sensiblement moins élevés. Les masses moléculaires des paraffines sont comprises entre 300 et 450 et celles des cérésines entre 500 et 750, ce qui correspond à quelques 36-55 carbones de la chaîne.

On rencontre les cérésines à l'état naturel sous forme d'hydrocarbures solides de certains pétroles naphténiques. Il est pratiquement impossible de séparer la cérésine contenue dans une paraffine. C'est la cire minérale (ou ozocérite), ainsi que la résidu de bouchon de paraffine des pétroles à base naphténique qui constituent les

principales sources de la cérésine. Il y a des gisements d'ozocérite en Ukraine, dans l'île de Tchéléken, en Asie centrale soviétique.

La cérésine isolée du concentré désasphalté du pétrole de Touïmazy est surtout constituée de cyclanes et d'arènes à longues chaînes alcoylées formant complexe avec le carbamide, ainsi qu'à chaînes ramifiées qui ne forment pas de complexes.

Les cyclanes de ce pétrole comportent en moyenne deux ou trois cycles et les arènes un à trois.

Les données disponibles sur la composition chimique de la cérésine sont insuffisantes. Il y a des auteurs pour lesquels les cérésines seraient principalement constituées d'alcanes normaux macromoléculaires. D'autres prouvent d'une façon convaincante que les cérésines sont des cycloalcanes à longues chaînes latérales. Elles comporteraient en outre des alcanes ramifiés, peu d'alcanes normaux et très peu d'alcano-arènes. En particulier, les hydrocarbures solides du pétrolatum du pétrole de Karatchoukhour-Sourakhany sont composés pour l'essentiel de cyclanes comportant jusqu'à trois noyaux. En élevant les limites de distillation des fractions de pétrolatum, on assiste à la diminution de la quantité relative des cycloalcanes à chaîne secondaire droite, tandis que le nombre de cycles par molécule va en augmentant.

Les cérésines ont la particularité de présenter une structure cristalline fine : leurs cristaux sont plus menus que ceux des paraffines.

Les cérésines sont voisines des hydrocarbures normaux au point de vue des propriétés physiques, mais leur densité et indice de réfraction sont plus élevés. A points de fusion égaux elles sont beaucoup plus denses et visqueuses. Leur indice de réfraction est de loin supérieur à celui des paraffines.

Chimiquement, les cérésines sont moins stables que les paraffines.

L'*ozocérite* (la *cire minérale* ou *fossile*, dite aussi *cire de terre* ou *cire de paraffine*) est constituée par un mélange complexe d'alcanes normaux et ramifiés, ces derniers étant plus abondants.

L'ozocérite ou la cérésine précipitent depuis les pétroles qui les renferment après un temps de repos prolongé sous forme de dépôt noir qui contient en plus de l'ozocérite un peu de matières minérales et des gommes. Les cires de pétrole sont constituées par 10 à 50% (massiques) d'alcanes normaux et par 40 à 90 % d'arènes, de cycloalcanes et d'alcanes ramifiés.

6.5. Propriétés des alcanes

Les données relatives aux propriétés physiques des alcanes qui sont les principaux composants des pétroles abondent dans la littérature. Nous ne nous arrêterons ici que sur certaines caractéristiques particulièrement importantes aussi bien pour l'étude que pour la technologie du pétrole et du gaz.

Tableau 6.10

Propriétés physiques des alcanes

Hydrocarbure	F, °C	Eb., °C	ρ^{20}, kg/m³	n_D^{20}
Méthane	−182,6	−161,6	$0,3020^{-100}$	
Ethane	−183,6	−88,6	$0,5612^{-100}$	
Propane	−187,7	−42,3	$0,5794^{-40}$	
Butane	−138,3	−0,5	0,5789	
Isobutane	−159,6	−11,7	0,5593	
Pentane	−129,7	36,08	626,2	1,3577
Méthyl-2 butane	−159,6	28,0	620	1,3579
Diméthyl-2,2 propane	−16,6	9,5	592	1,3513
Hexane	−95,3	68,7	664,7	1,3750
Méthyl-2 pentane	−153,7	60,2	654,2	1,3715
Méthyl-3 pentane	−118	63,2	664,7	1,3765
Diméthyl-2,3 butane	−128,4	58,0	661,8	1,3783
Heptane	−90,6	98,4	683,7	1,3876
Méthyl-2 hexane	−118,9	90,1	677,5	1,3877
Méthyl-3 hexane	−119,4	91,9	687,0	1,3887
Diméthyl-2,2 pentane	−123,8	79,2	673,0	1,3821
Diméthyl-2,3 pentane		89,8	695,4	1,3920
Diméthyl-2,4 pentane	−119,5	80,5	672,7	1,3814
Diméthyl-3,3 pentane	−135,0	86,1	693,3	1,3903
Ethyl-3 pentane	−93,4	93,5	697,8	1,3934
Triméthyl-2,2,3 butane (triptane)	−25,0	80,9	689,4	1,3894
Octane	−56,8	125,6	702,8	1,3976
Méthyl-2 heptane	−109,5	117,7	696,6	1,3947
Triméthyl-2,2,4 pentane (isooctane)	−107,4	99,2	691,8	
Nonane	−53,7	150,7	717,9	1,4056
Décane	−29,8	174,0	730,1	1,4120
Undécane	−25,7	195,8	740,4	1,4190
Dodécane	−9,65	216,2	748,9	1,4218
Tridécane	−6,2	234,0	756,0	
Tétradécane	5,5	252,5	763,0	
Pentadécane	10,0	270,5	768,9	
Hexadécane (cétane)	18,2	287,5	773,0	
Heptadécane	22,5	303,0	$758,0^{50}$	
Octadécane	28,0	317,0	$762,0^{50}$	
Nonadécane	32,0	330,0	$766,0^{50}$	
Eicosane	36,4	344,0	$769,0^{50}$	
Heneicosane	40,4	356,0	$775,0^{40,3}$	
Docosane	44,4	368,0	$778,0^{44,4}$	
Tricosane	47,7	380,0	$799,9^{48}$	
Tétracosane	50,9	389,2		
Pentacosane	54,0	405,0	779,0	
Hexacosane	60,0	418,0	779,0	
Heptacosane	59,5	423,0	$779,6^{59,5}$	
Octacosane	65,0	446,0	779,0	
Nonacosane	63,6	480,0		
Triacontane	70,0	461,0		
Pentatriacontane	74,7	500	782^{74}	
Pentacontane	93,0	607		

Les alcanes sont saturés en hydrogène et possèdent les valeurs minimales de la densité et de l'indice de réfraction par rapport aux hydrocarbures des autres séries : ceci est un indice de la composition de groupe, utilisé analytiquement.

Les hydrocarbures normaux, dont les molécules forment un assemblage compact en phase liquide, présentent les points d'ébullition et les densités les plus élevés. Les alcanes les plus ramifiés sont caractérisés par les valeurs minimales de ces paramètres (*Tableau 6.10*).

Les alcanes solides sont cristallins. Le point de fusion dépend sensiblement des facteurs géométriques qui caractérisent l'assemblage des molécules en réseau cristallin. Plus une molécule est symétrique, mieux elle rentre dans ce réseau, et le point de fusion est d'autant plus élevé.

Le carbone des alcanes retient les atomes auxquels il est lié suivant les axes d'un tétraèdre régulier. L'étude aux rayons X a permis de constater que les centres des carbones alcaniques sont séparés par une distance de 0,154 nm et que celle du centre du carbone au centre de l'hydrogène est égale à 0,11 nm. Pourtant, la rotation autour de la liaison C—C étant facile et n'exigeant presque pas d'énergie, la chaîne carbonée peut prendre des conformations variées, y compris en spirale :



Le point de fusion n'est pas uniquement fonction de la masse moléculaire, mais aussi de la structure. Il est d'autant plus bas que le substituant est plus proche du milieu de la chaîne.

Complexes uréiques et thiouréiques

Le chercheur allemand Bengen a établi en 1940 que les composés aliphatiques de structure linéaire, particulièrement les alcanes à plus de 6 carbones, forment avec l'*urée* (le *carbamide*) des complexes cristallins. Les alcanes ramifiés et les hydrocarbures cycliques (cycloalcanes, arènes) ne sont généralement pas aptes à la formation de tels complexes.

Il a été démontré par la suite que le carbamide peut également former des complexes avec des alcanes ramifiés à condition que leur molécule comporte une partie non ramifiée de la chaîne ne contenant pas moins de neuf carbones (le méthyl-2 undécane par exemple), ainsi

qu'avec des hydrocarbures cycliques porteurs d'une chaîne latérale non ramifiée à 18 et plus carbones.

L'étude aux rayons X a permis de mettre en évidence la structure de ces complexes. Cette structure est hexagonale, telle que les molécules d'urée sont disposées en spirale sur les faces d'un prisme hexagonal régulier (fig. 6.1). La spirale est retenue par des liaisons hydrogène intermoléculaires du type

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ NH_2-C=O \end{array} \ldots \begin{array}{c} H \\ | \\ H-N \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \| \\ C-NH_2 \end{array}$$

Les spires — cellules élémentaires constituées de 6 molécules de carbamide — sont mutuellement parallèles et séparées par une distance de 0,37 nm. L'intérieur de la spirale est un canal hexagonal

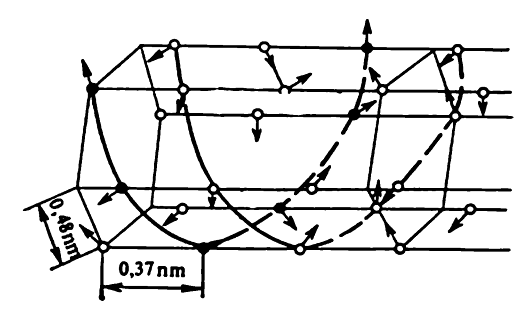


Fig. 6.1. Schéma du réseau cristallin du complexe carbamidique: ○ — atomes d'oxygène des molécules de carbamide ; ● — atomes d'oxygène d'une cellule élémentaire

de diamètre effectif égal à 0,49 nm. La section transversale des molécules d'alcanes normaux variant entre 0,38 et 0,42 nm, elles s'inscrivent bien dans le canal et y sont retenues par les forces de Van der Waals. Les diamètres critiques des alcanes ramifiés, des cyclanes et des arènes sont supérieurs à 0,49 nm — diamètre effectif du canal —, aussi ces composés ne peuvent-ils se fixer sur le carbamide.

La stabilité des complexes augmente avec la longueur de chaîne des alcanes normaux. Cela est dû au fait que les molécules d'hydrocarbures qui se trouvent dans le canal restent écartées les unes des autres de quelque 0,24 nm. Plus les molécules d'alcanes normaux sont courtes, plus la proportion des vides — zones vacantes du canal — est importante, la formation de complexes uréiques, exothermique, est d'autant moins favorisée sur le plan énergétique. Si l'on passe de l'hexadécane à l'octane, la chaleur de formation des complexes diminue de 88 jusqu'à 33,1 kJ/mol. La formation des produits d'addition avec l'hexane et les alcanes normaux à point d'ébullition encore plus bas est énergétiquement défavorisée: on n'arrive pas à isoler

les complexes correspondants dans les conditions normales de température et de pression.

D'autre part, bien que la stabilité des complexes augmente parallèlement à l'allongement des molécules d'alcanes normaux, c'est le *déparaffinage au carbamide* des fractions moyennes (distillant au-dessous de 350 °C) qui s'avère le plus efficace. Dans les fractions à ébullition plus élevée, la proportion des hydrocarbures à structure hybride devient prépondérante, la sélectivité de la séparation baisse et un déparaffinage plus efficace est alors obtenu par le procédé de cristallisation extractive par solvants sélectifs.

Les complexes alcanes normaux-carbamide sont des composés d'insertion non stœchiométriques: le rapport molaire entre les composants du complexe n'est pas un nombre entier. On a proposé diverses formules empiriques pour déterminer le rapport molaire carbamide/hydrocarbure. Elles donnent environ 0,7 mol de carbamide par groupe CH_2 de la molécule d'hydrocarbure.

Le procédé de déparaffinage au carbamide sert à obtenir des huiles diesel pour hiver (à bas point de congélation), des huiles pour transformateur et des alcanes normaux liquides, produits de départ de la fabrication de concentrés protéiques vitaminés, d'acides gras et d'alcools synthétiques, de détergents.

Il est souhaitable que la matière première destinée au déparaffinage au carbamide ne renferme pas de résines et de composés sulfurés qui inhibent la formation des complexes. C'est pourquoi, en règle générale, on procède à un hydroraffinage préalable de la matière première. En outre, lors de la production d'alcanes la fraction de départ doit en contenir plus de 20 %, parallèlement à une faible teneur en arènes (moins de 15 %).

Le plus souvent les procédés de déparaffinage au carbamide prévoient l'utilisation d'*activateurs*: produits qui accélèrent la formation des complexes. On emploie à ce titre des alcools (le méthanol est particulièrement efficace), des cétones, des nitroalcanes. Les activateurs dissolvent de façon sélective les inhibiteurs — arènes et composés sulfurés — en prévenant leur adsorption sur les cristaux du carbamide. De plus, l'activateur dissout une partie du carbamide, rendant le milieu plus homogène et le processus plus rapide.

On ajoute encore au mélange initial un solvant qui sert à diminuer la viscosité, à assurer un bon contact entre les espèces en interaction, à faciliter le transport des suspensions formées. L'utilisation du solvant améliore la pureté des alcanes isolés. Les solvants employés sont de trois types: 1° qui dissolvent bien les hydrocarbures et mal le carbamide (benzène, toluène, certains alcools, cétones); 2° qui dissolvent bien le carbamide et mal les hydrocarbures (eau, solutions aqueuses d'alcools inférieurs); 3° qui sont de bons solvants des hydrocarbures, ainsi que du carbamide (alcools isopropylique et isobutylique, méthylisobutylcétone, etc.). Certaines

substances — acétone, méthyléthylcétone, alcool isopropylique, chlorure de méthylène, mélanges de nitroalcanes — peuvent être utilisées en même temps comme solvants et comme activateurs.

Le déparaffinage au carbamide est conduit à 20-35 °C. En faisant monter la température, on obtient une meilleure solubilité réciproque des espèces en présence, une moindre viscosité et de bons conditions de contact. En revanche, la stabilité des complexes et le rendement en hydrocarbures méthaniques normaux sont altérés. Le choix de la température est fonction du caractère plus ou moins poussé du déparaffinage, des limites de distillation de la fraction de départ, ainsi que de la forme sous laquelle le carbamide est utilisé: cristaux ou solution aqueuse. Le déparaffinage des fractions à bas point d'ébullition et le procédé utilisant les solutions aqueuses de carbamide sont à conduire à une température moins élevée, afin d'assurer la bonne stabilité des complexes.

Il est possible de se servir du déparaffinage au carbamide dans un but analytique, mais ce procédé ne permet pas une extraction quantitative des alcanes normaux. Leur séparation plus complète est réalisée par adsorption sur zéolites.

Les composés d'insertion « à tunnel » sont représentés non seulement par les complexes uréiques, mais aussi par ceux que forme la *thiourée* $NH_2\overset{\overset{S}{\|}}{C}NH_2$. Ces complexes ont des canaux plus gros (0,6 ou 0,7 nm, suivant les auteurs), où peuvent rentrer également des molécules d'hydrocarbures cycliques ou d'isoalcanes: isooctane, isoprénoïdes, cyclohexane, alcoylbenzènes à radicaux alcoyles ramifiés, certains arènes condensés à substituants alcoyles. Les alcanes normaux, dont la chaîne comporte moins de 16 carbones, ne peuvent former des complexes avec la thiourée, car les forces de Van der Waals, relativement faibles, ne sauraient pas les retenir dans un canal aussi large. Mais si la chaîne est plus longue, un tel hydrocarbure est apte à se rouler en spirale d'un diamètre correspondant plus ou moins à celui du canal et à donner ainsi des complexes thiouréiques.

La thiourée est un agent de séparation moins sélectif que l'urée: elle permet seulement de concentrer certains hydrocarbures ou groupes d'hydrocarbures.

Clathrates hydrocarbures gazeux-eau

Les *clathrates aqueux* (*hydrates de gaz*) sont connus depuis longtemps. En 1811, Davy découvre un tel hydrate de chlore. Un peu plus tard on commence à étudier les clathrates formés par des gaz hydrocarbonés et l'eau.

Les hydrates de gaz sont des composés d'insertion non stœchiométriques de formule générale $M \cdot nH_2O$, où M est la molécule de gaz

et $n \geqslant 5{,}67$. Ces hydrates ont l'aspect de corps solides cristallins qui ressemblent à de la neige ou à de la glace poreuse. Mais, à la différence du réseau cristallin de la glace, celui des hydrates de gaz demeure stable au-dessus de 0 °C et possède des cavités de dimensions déterminées qui peuvent accueillir certaines molécules, par exemple celles de méthane, éthane, propane, isobutane, éthylène, propylène, acéthylène.

C'est Stakelberg qui, dans les années 1940-50, a mis en évidence la structure des hydrates de gaz. En présence d'agents hydratants il peut y avoir formation de deux types différents de réseau cristallin constitué de molécules d'eau liées entre elles à l'aide de liaisons hydrogène. La cellule élémentaire de la structure du premier type est composée de 46 molécules d'eau et possède deux petites cavités dodécaédriques de diamètre moyen égal à 0,52 nm et six cavités plus grandes, tétradécaèdres, qui ont un diamètre moyen de 0,59 nm. La cellule élémentaire de la structure du second type comporte 136 molécules d'eau et présente 16 petites cavités (0,48 nm de diamètre) et 8 grandes (0,69 nm). Si la taille maximale des molécules à insérer est inférieure à 0,48 nm, on peut s'attendre à ce que toutes les cavités de la structure du second type (grandes comme petites) seront remplies. Dans ce cas, n de la formule générale des hydrates de gaz prend sa valeur minimale égale à 5,67.

Le méthane et les hydrocarbures en C_2 forment les hydrates du premier type, alors que l'isobutane et le propylène donnent des hydrates de composition $M \cdot 17H_2O$, ce qui correspond au remplissage des seules grandes cavités de la structure du second type. Le butane et les homologues supérieurs à taille moléculaire plus grosse que 0,69 nm ne participent pas à la formation des hydrates. On voit parfois se former des hydrates mixtes où les molécules insérées appartiennent à des composés différents.

Il y a des procédés dans l'industrie d'extraction du pétrole, celle du gaz ou pétrochimique, s'accompagnant de formation d'hydrates obturant les conduites et les appareils. Pour éviter la formation des hydrates et détruire les bouchons déjà apparus, les méthodes suivantes peuvent être appliquées: réchauffage du gaz avec de l'eau chaude ou de la vapeur; abaissement de la pression; déshydratation du gaz par séchage, congélation ou par emploi d'agents spéciaux (glycols, alcools) qui abaissent la pression partielle de la vapeur d'eau.

Il a été proposé d'utiliser des hydrates de gaz pour dessaler l'eau de mer. Ainsi, le propane liquide mélangé à de l'eau de mer forme des hydrates, les sels dissous dans l'eau ne pouvant pénétrer dans le réseau de l'hydrate. Une autre application possible des hydrates de gaz consiste à conserver des gaz naturels (et des gaz inertes) sous forme d'hydrates.

Il existe des projets intéressants qui prévoient la séparation de

mélanges binaires ou à plusieurs composants à l'aide de clathrates aqueux. Cela concerne particulièrement la démercaptanisation du gaz naturel.

Réactions principales des alcanes

Les alcanes sont assez inertes vis-à-vis de nombreux réactifs chimiques. D'ailleurs, leurs propriétés chimiques sont exposées dans les cours de chimie organique. Nous ne considérerons donc que les réactions utilisées dans les traitements du pétrole. Les réactions les plus intéressantes du point de vue des techniques de raffinage sont l'oxydation et les transformations thermiques et thermocatalytiques (exposées dans les *Chapitres 11* et *12*).

Oxydation. L'oxydation des alcanes normaux en phase liquide, réalisée à températures peu élevées (105-140 °C) en présence d'un catalyseur K-Mn, conduit à un mélange d'acides gras synthétiques. Outre ces acides gras, on voit se former des acides inférieurs hydrosolubles — monocarboxyliques, cétoniques et dicarboxyliques — ainsi que des hydroxyacides. On a aussi mis au point un procédé d'obtention d'alcools gras supérieurs par oxydation de la paraffine en présence de dérivés du bore. A des températures plus élevées les alcanes sont oxydables en phase gazeuse en un mélange de composés oxygénés : aldéhydes, cétones, acides (pour le mécanisme d'oxydation v. *Chapitre 13*).

Conversion à la vapeur d'eau. Le méthane réagit avec la vapeur d'eau à température élevée :

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

Le mélange de gaz issu de cette réaction est utilisé pour préparer le méthanol et aussi dans les procédés d'hydroformylation.

Craquage des alcanes. Les alcanes sont thermodynamiquement instables et se décomposent en hydrogène et carbone aux températures suivantes (en degrés Kelvin) : méthane $\geqslant 900$, éthane $\geqslant 500$, propane $\geqslant 400$, butane $\geqslant 350$, pentane $\geqslant 320$, hexane et alcanes supérieurs à 300.

La thermolyse des alcanes se produit selon le mécanisme radicalaire en chaîne (v. *Chapitres 11* et *12*). En outre, dans le raffinage de pétrole on utilise fréquemment la déshydrogénation catalytique de la paraffine et le craquage en phase vapeur des produits de la distillation directe afin d'obtenir des alcènes (v. *Chapitres 11* et *12*), ainsi que l'isomérisation du butane, du pentane et de l'hexane pour améliorer l'indice d'octane des essences.

Nitration. Le méthane est nitré à ≈ 500 °C par l'action de HNO_3 ou de NO_2 :

$$CH_4 + HNO_3 \longrightarrow CH_3NO_2 + H_2O$$

On emploie le nitrométhane en tant que solvant et dans la synthèse d'explosifs.

Lorsque la nitration des alcanes est effectuée selon Konovalov (140 °C, HNO_3 dilué), la substitution par le groupe nitré est plus aisée sur le carbone tertiaire que sur le carbone secondaire et beaucoup plus aisée sur ce dernier que sur le carbone primaire.

A la différence du procédé à basse température, la nitration haute température (>400 °C) n'est pas sélective.

Halogénation. Les alcanes sont halogénés selon le mécanisme radicalaire en chaîne. On distingue l'halogénation thermique, photochimique et initiée. Un atome d'halogène libre dans l'état excité est apte à remplacer l'hydrogène d'un alcane normal. Dumas qui a découvert cette réaction en 1940 lui a donné le nom de *métalepsie*:

$$Cl_2 \xrightarrow[Cl_2 \to 2\dot{C}l]{\text{paroi, 250-500°C}} \dot{C}l + \dot{C}l$$

La chaîne se propage grâce à l'atome de chlore qui s'est formé au stade d'initiation de la chaîne:

$$\dot{C}l + RH \longrightarrow \dot{R} + HCl$$

$$\dot{R} + Cl_2 \longrightarrow RCl + \dot{C}l$$

Lors de la chloration des produits techniques la chaîne réactionnelle comporte des dizaines, voire des centaines de chaînons.

En phase gazeuse, la rupture de la chaîne se produit normalement sur la matière de remplissage ou sur la paroi du réacteur:

$$\dot{C}l \xrightarrow{\text{paroi}} Cl_{ads}$$

Si la chloration est conduite en phase liquide, il y a le plus souvent une rupture quadratique de la chaîne au niveau des radicaux libres:

$$2RCH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow \begin{cases} RCH_2CH_2CH_2CH_2R \\ RCH{=}CH_2 + RCH_2CH_3 \end{cases}$$

Dans les réactions avec les dérivés du chlore la chaîne se rompt sur les atomes de chlore $2\dot{C}l \to Cl_2$ ou de façon croisée $\dot{R} + \dot{C}l \to \to RCl$.

La direction empruntée par l'halogène attaquant un hydrocarbure paraffinique est d'une grande importance, car elle détermine la formation de tels ou tels halogénures d'alcoyle isomères. Elle est fonction de la mobilité des différents hydrogènes. Les hydrogènes sont plus ou moins réactifs suivant qu'ils se trouvent sur un carbone primaire, secondaire ou tertiaire, dans l'ordre: *tert* > *sec* > *prim*.

L'élévation de la température conduit au rapprochement des réactivités de ces hydrogènes différents.

Les dérivés chlorés du méthane et de la paraffine sont d'un grand intérêt pratique. Le chlorure de méthyle et le chlorure de méthylène sont préparés par chloration du méthane à 500-550 °C, et le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, par chloration photochimique du chlorure de méthylène en phase liquide. La chloration de l'éthane en phase gazeuse à 450-500 °C fournit le chlorure d'éthyle. Par chloration en phase gazeuse du mélange technique *n*-pentane-isopentane on obtient un mélange de 7 isomères du monochloropentane de formule générale $C_5H_{11}Cl$, utilisé pour fabriquer le pentazol, mélange d'alcools amyliques isomères. Par substitution partielle du chlore à l'hydrogène des alcanes en C_{10}-C_{18} on prépare un produit qui sert ensuite à obtenir des agents tensio-actifs du type alkylarylsulfonates:

$$C_{12}H_{25}Cl + C_6H_6 \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} C_{12}H_{25}{-}C_6H_5 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4}$$

$$\longrightarrow C_{12}H_{25}{-}C_6H_4{-}SO_3H \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} C_{12}H_{25}{-}C_6H_4{-}SO_3Na$$

La paraffine soumise à la chloration en phase liquide entre 70 et 120 °C donne un mélange, dont la teneur en chlore varie entre 40 % (chloroparaffine-40) et 70 % (chloroparaffine-70):

$$C_nH_{2n} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} C_nH_{2n-1}Cl \xrightarrow[-5HCl]{5Cl_2} C_nH_{2n-6}Cl_6 \xrightarrow[-16HCl]{16Cl_2}$$

$$\longrightarrow C_nH_{2n-22}Cl_{22}$$

Les monochloroparaffines sont utilisées dans la synthèse d'additifs des huiles de graissage.

La chloroparaffine-40 est appliquée comme plastifiant. On en imprègne papier et tissus pour les rendre plus résistants au feu.

A côté du chlorure de carbone, l'industrie fait un large usage des dérivés fluorés: produits de la fluoration complète de certaines fractions pétrolières. Ces produits sont utilisés en qualité de lubrifiants thermiquement et chimiquement résistants, ainsi que comme fluides hydrauliques. Les fréons — dérivés fluorés du méthane et de l'éthane — sont employés en tant qu'agents frigorifiques. Industriellement, on les prépare en substituant le fluor au chlore dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le tétra, penta et hexachloroéthane. On a établi pour les fréons une nomenclature abrégée qui indique leur composition : fréon-12, fréon-113, etc. Le dernier chiffre correspond au nombre d'atomes de fluor, celui qui le précède est égal au nombre d'hydrogènes plus un, le premier à gauche à celui de carbones de la molécule moins un. Les plus importants sur le plan industriel sont les fréons-12, -22 et -113.

Sulfonation. En chauffant en présence d'oléum les paraffines dont la chaîne porte un méthyle, on assiste à une sulfonation lente:

$$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3C(SO_3H)(CH_3)-CH_2CH_3$$

Sulfochloruration. Deux réactions importantes des hydrocarbures saturés — la sulfochloruration et la sulfoxydation — ont été découvertes en 1936-1940.

L'industrie utilise cette réaction dans la sulfochloruration du kogasin (fraction haut-bouillante de la synthine). Voici le mécanisme de la sulfochloruration:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{photolyse}} 2\dot{C}l$$

$$C_nH_{2n+2} + \dot{C}l \rightarrow C_nH_{2n+1} + HCl$$

$$C_nH_{2n+2} + SO_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}SO_2$$

$$C_nH_{2n+1}SO_2 + Cl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}SO_2Cl + \dot{C}l \text{ etc.}$$

Les sulfochlorures issus du kogasin sont utilisés pour la préparation de détergents: soumis à l'action d'un alcali, ils donnent les sels de sulfacides $AlK-SO_2ONa$.

Les sulfochlorures aliphatiques réagissent sur les alcools, phénols, amines, donnant des esters et des amides utilisés comme plastifiants ou comme intermédiaires.

Sulfoxydation. Cette réaction est irréversible, fortement exothermique. Elle est accélérée sous l'effet de la lumière ou d'initiateurs:

$$RH + SO_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow RSO_2OH$$

Le mécanisme de la sulfoxydation des alcanes comporte les étapes suivantes:

$$\dot{R} + O_2 \rightarrow RS\dot{O}_2$$

$$RS\dot{O}_2 + O_2 \rightarrow RSO_2O\dot{O}$$

$$RSO_2O\dot{O} + RH \rightarrow RSO_2OOH + \dot{R}$$

$$RSO_2O\dot{O} + SO_2 + H_2O \rightarrow RSO_2OH + H_2SO_4$$

Si l'on introduit de l'eau, presque la moitié de l'anhydride sulfureux est consommée par la formation de l'acide sulfurique. Dans le cas des homologues inférieurs, le processus est spontané après qu'on l'ait amorcé par une irradiation. Par contre, les hydrocarbures supérieurs nécessitent un éclairage continuel de la masse réactionnelle, même si l'eau n'est pas ajoutée.

Lors de la sulfoxydation les aptitudes réactionnelles des hydrogènes différents varient suivant le même ordre que pour la sulfo-

chloruration : *sec*-H > *prim*-H > *tert*-H, alors que l'oxydation est au contraire la plus rapide sur le carbone tertiaire.

La **déshydrogénation** des paraffines en C_{11}-C_{18} conduit au mélange de mono-oléfines correspondantes (procédé Pacol). Ces oléfines sont le point de départ de la fabrication d'alkylbenzènesulfonates, d'alcools supérieurs et d'autres constituants de détergents divers.

L'isomérisation des *n*-alcanes sert à améliorer l'indice d'octane des essences, surtout dans les fractions de tête (v. *Chapitre 12*). L'isomérisation est conduite sur des catalyseurs acides mono et bifonctionnels à des températures relativement basses (v. *Chapitre 12*).

Références

Ашумов Г. Г. Азербайджанские нефти (Pétroles d'Azerbaïdjan). Баку, Изд-во АзССР, 1961.

Берлин М. А., Гореченков В. Г., Волков Н. П. Переработка нефтяных и природных газов (Transformation des gaz de pétrole et naturels). М., Химия, 1981.

Бык С. Ш., Фомина В. И. Газовые гидраты (Hydrates de gaz). М., ВИНИТИ, 1970.

Добрянский А. Ф. Химия нефти (Chimie du pétrole). Л., Гостоптехиздат, 1961.

Иванова Л. В., Корнеев М. И., Юзбашев В. Н. Технология переработки нефти и газа (Procédés de transformation du pétrole et du gaz). М., Химия, 1966.

Ивченко Е. Г., Севастьянова Г. В. Сернистые и высокосернистые нефти Башкирской АССР (Pétroles sulfureux et très sulfureux de la Bachkirie). Справочная книга. М., Гостоптехиздат. 1, 1963 ; 2, 1967.

Кожевников А. В. Химия нефти (Chimie du pétrole). Л., СЗПИ, 1974.

Мартыненко А. Г. Производство и применение жидких парафинов (Fabrication et utilisation des paraffines liquides). М., Химия, 1978.

Наметкин С. С. Химия нефти (Chimie du pétrole). М., Изд-во АН СССР, 1955.

Нефти и газы Нижнего Поволжья (Pétroles et gaz de la Basse Volga). Справочник. Под ред. *И. Б. Фейгельсона, А. Г. Габриэляна*. Саратов, 1967.

Нефти Северного Кавказа (Pétroles du Caucase septentrional). Справочная книга. М., Гостоптехиздат. 1963.

Нефти СССР (Pétroles de l'U.R.S.S.). Справочник. М., Химия. 1, 1971 ; 2, 1972 ; 3, 1973 ; 4, 1974 ; дополнит. том, 1975.

Нефти Татарской АССР (Pétroles de la Tatarie). Справочная книга. М., Химия, 1966.

Ниязов А. М. Нефти Туркмении (Pétroles de la Turkménie). Ашхабад, Изд-во АН ТССР, 1962.

Петров А. А. Химия алканов (Chimie des alcanes). М., Наука, 1974.

Робинзон Е. А. Нефти Татарской АССР (Pétroles de la Tatarie). М., Изд-во АН СССР, 1960.

Скляр В. Т., Лебедев Е. В. Нефти Украины (Pétroles de l'Ukraine). Киев, Наукова думка, 1962.

Ходжаев Г. Х., Рябова Н. Д., Дмитриев П. П. В кн. : Нефти Узбекистана (Pétroles de l'Ouzbékistan). Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1958.

Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа (Procédés de transformation du pétrole et du gaz). Ч. 3. М., Химия, 1966.

Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г. Химия и технология нефти и газа (Chimie et technologie du pétrole et du gaz). Л., Химия, 1977.

CHAPITRE 7

CYCLOALCANES DU PÉTROLE

7.1. Généralités

Les *cycloalcanes* (*cyclanes*, *naphtènes*) sont responsables de cette place particulière que les pétroles occupent parmi les composés organiques naturels, ainsi que parmi les caustobiolites; les pétroles en contiennent entre 25 et 75 % (massiques).

Ils sont présents dans toutes les fractions. Ordinairement, la teneur en cycloalcanes augmente parallèlement à la masse des fractions. Elle ne diminue qu'au niveau des fractions au point d'ébullition le plus élevé (huiles lourdes), fortement aromatisées. Les pétroles de Bakou et d'Emba sont particulièrement riches en naphtènes: 40-60 % de la masse totale et 60-80 % de la masse de certaines fractions. Les pétroles des régions orientales de l'U.R.S S. en renferment beaucoup moins.

Les cycles penta et hexagonaux sont les plus stables et prédominent dans les pétroles: on y a trouvé de nombreux homologues du cyclopentane et du cyclohexane; les fractions supérieures renferment également des hydrocarbures di et tricycliques de structures différentes (C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}), généralement à 2 carbones communs. De plus, les pétroles recèlent des hydrocarbures qui sont des combinaisons diverses de cycles à 5 et à 6 chaînons et qui contiennent souvent des cycles aromatiques: c'est ce qu'on appelle *hydrocarbures hybrides* (v. *Chapitre 8*). On n'a pas trouvé dans les pétroles d'hydrocarbures à cycles tri et tétragonaux.

La teneur en cycloalcanes et leur répartition entre les fractions sont fonction du type de pétrole (*Tableau 7.1*).

Les cyclanes monocycliques à longue chaîne alcoyle latérale sont moins stables thermodynamiquement que ceux qui portent deux ou trois radicaux plus courts. Il existe donc une limite de complication des cycloalcanes à 1 cycle.

Les proportions des différents types de structures cyclaniques varient avec la composition des pétroles et les limites de distillation des fractions. Ainsi, les cyclanes monocycliques disparaissent dans les fractions 300-350 °C, les dicycliques se trouvent dans les fractions distillant entre 160 et 500 °C, devenant beaucoup moins abon-

Tableau 7.1

Teneur en cycloalcanes de quelques pétroles différents (% massiques)

D'après Nametkine

Pétrole brut (gisement)	ρ^{20}, kg/m³	Fractions, °C					
		60-95	95-122	122-150	150-200	200-250	250-300
Sourakhany	844,5	76	81	51	66	44	39
Balakhany	872,7	56	68	66	75	74	62
Balakhany-Sabountchi-Ramany	863,6	48	64	82	66	43	38
Binagadi	918,0	48	55	56	70	65	58
Bibi-Eybat	862,0	50	60	57	69	51	42
Grozny, paraffineux	840,6	34	37	30	29	23	22
Grozny, non paraffineux	858,0	35	40	33	39	40	37
Voznessenskoïé	897,0	11	30	49	71	61	48
Maïkop	844,5	40	45	40	39	36	36
Kaloujskoïé	952,0					90	85
Dossor	858,5	40	63	57	69	67	61
Tchoussovskoïé	938,0	41	27	18	15	19	17
Tonkawa (Oklahoma)	817,6	35	42	38	41	34	30
Davenport (Iowa)	792,3	29	34	27	29	31	31
Mexia (Texas)	841,4	22	26	19	21	19	28
Huntington Beach (Californie)	984,8	40	56	55	61	45	41
Samotlor (mélange)	843,0	38	32	30	24	31	28
Kozoubaévskoïé	852,0	21	21	20	12	19	9
Rétchitsa	868,0	31	31	27	24		
Romachkino	862,0	18	23	27	25		
Komsomolskoïé		20	20	7	3		
Viatka	886,0	22	20	22	17	33	30
Charapliïskoïé	844,0	25,5	23	14	12	11	2
Karaarninskoïé	961,0					94	91
Ouzen'	845,0	37	35	23	20	12	8
Katangli	940,0				98 *	97	78
Tchoubov	883,0				8 **		

* Fraction point initial-200 °C.
** Fraction 85-180 °C.

dants au-dessus de 400 °C. Les cyclanes tricycliques sont caractéristiques des fractions bouillant au-dessus de 350-400 °C. Cette distribution est sujette à des variations qui dépendent du type de pétrole.

Tout récemment encore l'étude de la composition individuelle des cyclanes par des méthodes chimiques présentait de grandes diffi-

cultés. Aujourd'hui, grâce à des méthodes instrumentales et à la chromatographie capillaire en phase gazeuse, on dispose de données sûres, au moins en ce qui concerne les fractions légères.

7.2. Cycloalcanes monocycliques

Les *cycloalcanes monocycliques*, dont la molécule comporte 5 à 8 atomes de carbone, sont principalement concentrés dans la fraction qui bout entre le point initial de distillation et 125 °C. Pour estimer la teneur en cyclanes totaux de cette fraction, on a étudié les pétroles de quelques gisements typiques (*Tableau 7.2*). Le rendement en fraction point initial-125 °C varie entre 0,8 et 13,9 % (massiques) et sa teneur en hydrocarbures cyclopentaniques entre 14,5 (pétrole de Sourgout) et 53 % (pétrole d'Ekhabi). La teneur de cette fraction en cyclohexanes est comprise entre 14 % (Sourgout) et 36,5 % (pétrole de Bakou, Griazévaïa Sopka).

Tableau 7.2

Composition de groupe de la fraction point initial-125 °C (C_5-C_8) de quelques pétroles (% massiques)

D'après Pétrov

Pétrole	Taux de la fraction point initial-125 °C	Alcanes normaux	Alcanes ramifiés	Hydrocarbures cyclopentaniques	Hydrocarbures cyclohexaniques	Arènes
Grozny, paraffineux	6,8	28,5	27,5	22,0	20,0	2,0
Sourgout	5,7	41,5	30,0	14,5	14,0	—
Paromaï	13,9	14,5	16,0	31,0	31,0	7,5
Ekhabi	7,0	4,0	11,5	53,0	27,0	4,5
Bakou (Griazévaïa Sopka)	0,8	1,5	20,0	41,5	36,5	0,5
Bakou (Neftianyé Kamni)	2,4	2,0	46,0	25,5	26,5	Traces

Cycloalcanes de la série cyclopentanique

Le *Tableau 7.3* donne la composition des *hydrocarbures cyclopentaniques*. Il en découle que le cyclopentane est de loin minoritaire : on n'en trouve que des traces ou, au maximum, 3,0 % de la masse totale des cycloalcanes de cette série. Le taux du méthylcyclopentane atteint 24,5 % (massiques) dans le pétrole de Sourgout, mais il est pratiquement absent dans les bruts de Bakou.

Tableau 7.3

Hydrocarbures de la série cyclopentanique (C_5-C_8) de quelques pétroles (taux rapportés à la somme de ces hydrocarbures, % massiques)

D'après Pétrov

Hydrocarbures	Pétrole					
					de Bakou	
	paraffineux de Grozny	Sourgout	Paromaï	Ekhabi	Griaz. Sopka	Neft. Kamni
Cyclopentane	2,5	3,0	1,0	1,0	Traces	Traces
Méthylcyclopentane	19,5	24,5	17,0	8,0	Traces	2,0
Cyclopentanes C_7	48,5	40,0	47,0	40,0	12,0	28,0
éthylcyclopentane	8	29,0	14	10	17	9
diméthyl-1,1 cyclopentane	12	8,5	5	12	33	Traces
diméthyl-1,3 cyclopentanes *	40	30,0	40	53	36	35
diméthyl-1,2 cyclopentanes *	40	32,5	41	25	14	56
Cyclopentanes C_8	29,5	32,5	35,0	51,0	88,0	70,0
triméthyl-1,1,3 cyclopentane	24,5	20,0	16,5	23,5	23,0	12,5
triméthyl-1,1,2 cyclopentane	4,0	4,5	2,5	1,5	8,0	8,0
triméthyl-1,2,4 cyclopentanes *	24,0	19,0	22,0	20,0	25,0	23,0
triméthyl-1,2,3 cyclopentanes *	19,5	17,0	37,0	35,0	16,0	31,5
méthyléthylcyclopentanes	28,0	39,5	21,0	20,0	28,0	25,0

* Somme des stéréoisomères.

Les hydrocarbures cyclopentaniques les plus abondants dans les pétroles (40-48,5 % massiques) sont ceux en C_7 : pétrole paraffineux de Grozny, pétroles de Sourgout, Paromaï et Ekhabi. Même les pétroles de Bakou, où l'on n'a détecté que des traces de cyclopentane et de méthylcyclopentane, renferment jusqu'à 28 % de cycloalcanes C_7. Notons que parmi les hydrocarbures en C_7 on rencontre le plus souvent les diméthyl-1,2 ou 1,3 cyclopentanes (méthyles portés par deux carbones différents du cycle) qui sont les plus stables. Le diméthyl-1,1 cyclopentane et l'éthylcyclopentane sont beaucoup moins abondants que les cyclopentanes méthylés en 1,2 et 1,3.

La fraction point initial-125 °C renferme une proportion assez élevée des cyclopentanes en C_8. Ainsi, dans le brut paraffineux de

Grozny ils sont 29,5 %. Leur taux atteint même 88 % de la masse totale des cycloalcanes de la fraction dans un pétrole de Bakou (Griazévaïa Sopka). Ces hydrocarbures sont principalement représentés par les triméthylcyclopentanes et le méthyléthylcyclopentane. Là aussi, comme chez les diméthylcyclopentanes, les hydrocarbures portant les substituants sur des carbones différents sont prépondérants. Les hydrocarbures cyclopentaniques à neuf atomes de carbone sont regroupés dans le *Tableau 7.4* qui permet de se rendre compte de la prédominance des tétraméthyl-1,2,3,4 cyclopentane, diméthyl-1,4 éthyl-2 cyclopentane et diméthyl-1,2 éthyl-3 cyclopentane. Les hydrocarbures où deux substituants sont portés par un même carbone (le tétraméthyl-1,1,2,4 cyclopentane par exemple) ne sont présents qu'en faibles quantités: de traces à 3 % par rapport à la somme des cycloalcanes C_9.

Tableau 7.4

Taux des hydrocarbures cyclopentaniques en C_9 par rapport à leur masse totale (%)

D'après Pétrov

Hydrocarbures	Pétrole					
	Grozny	Sourgout	Paromaï	Ekhabi	Bakou	
					Griaz. Sopka	Neft. Kamni
Tétraméthyl-1,2,3,4 cyclopentane *	10	18,0	17,5	32,0	6,5	4,5
Tétraméthyl-1,1,2,4 cyclopentane *	2,5	2,0	2,0	3,0	Traces	Traces
Diméthyl-1,4 éthyl-2 cyclopentane *	33,0	21,0	22,5	14,0	20,0	19,5
Diméthyl-1,2 éthyl-3 cyclopentane *	22,5	21,0	21,0	23,0	23,0	28,0
Diméthyl-1,1 éthyl-3 cyclopentane	8,0	2,5	10,0	6,0	3,0	3,5
Cyclopentanes disubstitués totaux	24,0	35,5	27,0	22,0	41,5	44,5

* Somme des stéréoisomères.

Comme il découle du *Tableau 7.2*, malgré les variations des teneurs en constituants légers et de la composition de groupe des pétroles considérés, on retrouve partout des lois assez voisines qui régissent

la répartition des cyclanes isomères en séries cyclopentanique et cyclohexanique. On dispose actuellement de données sur la répartition des cycloalcanes en C_7-C_9 dans de nombreux pétroles soviétiques et étrangers. Dans tous les cas les hydrocarbures cycliques se répartissent à peu près de la même façon que dans les exemples précités.

Cycloalcanes de la série cyclohexanique

On trouvera dans le *Tableau 7.5* les cycloalcanes de la série du cyclohexane. Il en ressort que les teneurs en cyclohexane présentent des variations très importantes : de 1 % (massiques) dans le pétrole

Tableau 7.5

Taux des hydrocarbures cyclohexaniques en C_6-C_8 par rapport à leur masse totale (%)

D'après Pétrov

Hydrocarbures	Pétrole					
	Grozny	Sourgout	Paromaï	Ekhabi	Bakou: Griaz. Sopka	Bakou: Neft. Kamni
Cyclohexane	15,0	18,0	13,5	9,5	1,0	1,5
Méthylcyclohexane	50,0	42,0	49,5	36,5	6,0	4,0
Cyclohexanes C_8	35,0	40,0	37,0	54,0	93,0	94,5
diméthyl-1,2 cyclohexanes *	19,0	15,0	22,0	26,0	27,5	44,0
diméthyl-1,3 cyclohexanes *	25,0		25,5	34,0	34,0	19,0
diméthyl-1,4 cyclohexanes *	15,0	41,0	16,5	17,0	17,0	24,5
éthylcyclohexane	41,0	44,0	36,0	23,0	23,0	12,5

* Somme des stéréoisomères. On a négligé les faibles quantités de diméthyl-1,1 cyclohexane.

du gisement Griazévaïa Sopka (Bakou) jusqu'à 18 % dans le brut de Sourgout : beaucoup plus que la teneur en cyclopentane. Le méthylcyclohexane, dont l'énergie libre est moins élevée que celle du cyclohexane, est 2 à 6 fois plus abondant dans les pétroles que ce dernier. C'est le principal constituant de certains bruts, où son taux peut varier entre 36,5 et 50 % massiques (Ekhabi, Paromaï, Sourgout, Grozny). La fraction point initial-125 °C renferme une quantité assez considérable d'alcoylcycloalcanes à 8 carbones. Leur proportion est le moins élevée dans le pétrole paraffineux de Grozny (35 %

massiques), alors qu'ils sont prédominants dans les bruts de Bakou (gisements Griazévaïa Sopka et Neftianyé Kamni), où ces composés constituent 93-94 % de la masse de la fraction.

Parmi les cyclohexanes substitués à 8 carbones (*Tableau 7.5*) on trouve les cyclohexanes diméthylés en 1,2; 1,3 et 1,4, ainsi que l'éthylcyclohexane. Le diméthyl-1,1 cyclohexane n'y est contenu qu'en très faibles quantités, car ici on observe le même phénomène que chez les cyclopentanes: prédominance marquée des diméthylcyclohexanes à substituants portés par deux carbones différents. Les proportions respectives de ces isomères ne varient pas beaucoup. Une variation plus importante — entre 12,5 % massiques (Neftianyé Kamni) et 41 % massiques (paraffineux de Grozny) — est caractéristique de la teneur en éthylcyclohexane de la fraction distillant entre le point initial et 125 °C. Les hydrocarbures cyclohexaniques en C_9 sont indiqués dans le *Tableau 7.6*, où l'on trouve des cyclohexanes géminés, di et trisubstitués. Les teneurs en ces hydrocarbures des pétroles de nature différente sont à peu près les mêmes, pourtant parmi les cyclohexanes *gem*-substitués on trouve surtout le triméthyl-1,1,3 cyclohexane qui en est le plus stable thermodynamiquement (74-83 % de la quantité totale des géminés), les triméthyl-1,1,2 et -1,1,4 cyclohexanes étant beaucoup moins abondants (3 à 15 %). Quant aux cyclohexanes trisubstitués, c'est le triméthyl-1,2,4 cyclohexane qui occupe la première position (61 à 80 %), alors qu'on n'a trouvé que des traces du triméthyl-1,3,5 cyclohexane dans les pétroles de Paromaï et de Griazévaïa Sopka, bien que sa proportion atteint 9 % dans les pétroles de Sourgout et de Kara-Dag. Chez les cyclohexanes disubstitués il y a 1,5-2 fois plus de méthyl-1 éthyl-3 cyclohexane que de méthyl-1 éthyl-4 cyclohexane.

L'explication des proportions observées des isomères stériques peut être fournie en partant du principe fondamental de l'analyse conformationnelle: répulsion minimale entre atomes non liés. En l'occurrence, la stabilité thermodynamique relative du stéréoisomère est fonction de l'énergie d'interaction entre les atomes d'hydrogène des radicaux substituants (méthyles et éthyles), c'est-à dire de la disposition spatiale des radicaux les uns par rapport aux autres. Cette interaction est caractéristique des isomères *cis*. Elle croît dans l'ordre: dérivés diméthylés, méthylalcoylés, dialcoylés. C'est l'isomère *trans* qui est thermodynamiquement le plus stable chez les diméthyl-1,2 cyclopentanes épimères. Dans les deux isomères (*cis* et *trans*) du diméthyl-1,3 cyclopentane l'interaction des carbones non liés entre eux est absente, d'où la stabilité thermodynamique pratiquement égale de ces isomères (*Tableau 7.7*). Dans le cas du triméthyl-1,2,3 cyclopentane, c'est également l'isomère *trans,trans* qui présente la meilleure stabilité thermodynamique, mais le fait de posséder un troisième alcoyle dans le noyau cyclopentanique détermine une stabilité un peu plus élevée du stéréoisomère *trans,cis*.

Tableau 7.6

Taux respectifs des hydrocarbures cyclohexaniques en C_9 par rapport à leur masse totale (%)

D'après Pétrov

Hydrocarbures	Pétrole				
				Bakou	
	Grozny	Sour-gout	Paromaï	Neft. Kamni	Kara-Dag *
Cyclohexanes *gem*-substitués	36	17	36	30	40
triméthyl-1,1,2 cyclohexane	3		7	15	5
triméthyl-1,1,3 cyclohexane	85		83	74	83
triméthyl-1,1,4 cyclohexane	12		10	11	12
Cyclohexanes trisubstitués	32	55	35	35	36
triméthyl-1,2,3 cyclohexane **	17	30	21	21	19
triméthyl-1,2,4 cyclohexane **	80	61	79	79	72
triméthyl-1,3,5 cyclohexane **	3	9	Traces	Traces	9
Cyclohexanes disubstitués	32	28	29	34	24
méthyl-1 éthyl-3 cyclohexane **	61	68	58	58	51
méthyl-1 éthyl-4 cyclohexane **	39	32	42	42	49

* Condensat de gaz.
** Somme des stéréoisomères.

Ainsi, des quatre isomères stériques possibles du triméthyl-1,2,4 cyclopentane, c'est l'isomère *trans,trans* qui est thermodynamiquement le plus stable, suivi des isomères *cis,cis* et *cis,trans*, tandis que l'isomère *trans,cis* est pratiquement absent du fait de son instabilité thermodynamique.

Pour le diméthyl-1,4 cyclohexane la meilleure stabilité thermodynamique est celle de l'isomère *trans* à orientation équatoriale des deux substituants. Par contre, le *cis*-diméthyl-1,3 cyclohexane ne présente pas d'interactions vicinales en *cis*, et c'est donc cet isomère à deux méthyles équatoriaux qui est le plus stable.

Il découle du *Tableau 7.7* que la nature du pétrole a peu d'influence sur les proportions des stéréoisomères qui dépendent essentiellement des facteurs de stabilité thermodynamique. On peut néanmoins supposer que les teneurs anomalement élevées en certains cyclanes (méthylcyclohexane, éthylcyclohexane), supérieures à celles d'équilibre, sont liées aux conditions de la genèse de la matière organique initiale des pétroles.

Tableau 7.7

Rapport entre les isomères stériques pour les cycloalcanes de quelques pétroles

D'après Pétrov

Hydrocarbures	Pétrole							
	Grozny	Paromaï	Dagadjik	Ekhabi	Bakou: Griaz. Sopka	Bakou: Neft. Kamni	Markovo (Sibérie orient.)	Sourgout
Diméthyl-1,2 cyclopentanes (*trans/cis*)	89:11	87:13	86:14	85:15	86:14	92:8	88:12	89:11
Diméthyl-1,3 cyclopentanes (*cis/trans*)	57:43	52:48	51:49	51:49	53:47	60:40	58:42	56:44
Triméthyl-1,2,3 cyclopentanes (*trans,trans/trans,cis*)	76:24	87:13	75:25	81:19	81:19	84:16	89:11	86:14
Triméthyl-1,2,4 cyclopentanes (*trans,cis/cis,trans*+*cis,cis*)	89:11	86:14	86:14	74:26	80:20	86:14	50:10	88:12
Diméthylcyclohexanes $\left(\frac{cis\text{-}1,3+trans\text{-}1,4}{trans\text{-}1,3+cis\text{-}1,4}\right)$ *	90:10	88:12	86:14	90:10	83:17	88:12	91:9	85:15

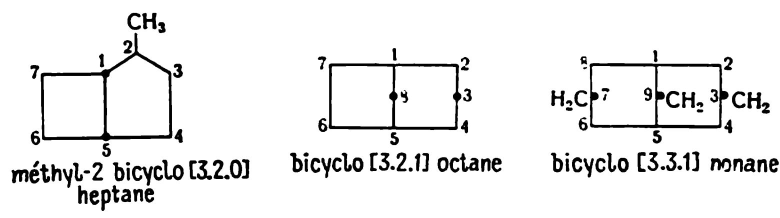
* Rapport de la somme des isomères stériques plus stables à celle des moins stables.

7.3. Cycloalcanes polycycliques

Les fractions qui distillent au-dessus de 400 °C sont très riches en cycloalcanes. Même les bruts paraffineux, comme ceux de Sourakhany ou de Grozny, renferment 70-80 % (massiques) de cycloalcanes dans leurs fractions 400-550 °C.

Les cyclanes des fractions supérieures du pétrole possèdent un ou plusieurs cycles portant de longues chaînes alcoyles latérales. Ces hydrocarbures ainsi que les cycloalcanes de structure condensée compliquée sont des corps solides à la température ordinaire.

On a découvert dans le pétrole californien des cycloalcanes à 7, 8 et 9 carbones. Ils possèdent une structure bicyclique avec des liaisons internes entre méthines:



En outre, les pétroles renferment des hydrocarbures polycycliques compliqués, dont les cycles peuvent avoir des structures très diverses à l'intérieur de la molécule.

On ne s'occupe véritablement de la chimie des cyclanes polycycliques que depuis quelques dernières années. Les premiers travaux ont permis de constater que les teneurs des pétroles en ces corps pouvaient être très variables.

Les premiers hydrocarbures bicycliques trouvés dans les pétroles américains ont été les *trans*-décalines et le *cis*-bicyclooctane. On a pu isoler du pétrole californien le norbornane, ses dérivés méthylés, le bicyclo [3.3.0] octane, le bicyclo [3.2.1] octane, le bicyclo [2.2.0] octane, les bicyclo [4.3.0] nonanes *cis* et *trans*.

L'hydrindane et la décaline ont été trouvés par Zélinski dans l'essence des pétroles de Romanchkino et de Balakhany. Pétrov a isolé par diffusion thermique, de la fraction 125-150 °C du pétrole de Griazévaïa Sopka (Bakou), un concentré de cycloalcanes bicycliques en C_8-C_9, dont 18 ont été identifiés (*Tableau 7.8*).

En ce qui concerne les hydrocarbures saturés tricycliques, on n'a pu identifier dans les pétroles que le tricyclo [$3.3.1.1^{3,7}$] décane (adamantane) et quelques-uns de ses homologues.

L'adamantane qui se distingue par une structure polyédrique très particulière a été isolé pour la première fois du pétrole de Hodonin (Tchécoslovaquie). On l'a étudié en 1933. C'est un corps cristallin qui fond à 269 °C (point de fusion le plus élevé parmi tous les hydrocarbures connus). Sa molécule est constituée de trois cycles cyclohexaniques condensés qui ont la forme « chaise ». Dans la molécule d'adamantane les carbones ont la même disposition spatiale que dans le réseau cristallin du diamant.

Les dérivés de l'adamantane (*Tableau 7.9*) trouvent un large usage dans les différents domaines (médicaments, polymères, etc.).

Les pétroles soviétiques (y compris les pétroles naphténiques de Balakhany et de Sourakhany) renferment peu d'adamantane : entre 0,004 et 0,01 % (massiques). On a identifié 24 alcoyladamantanes en C_{11}-C_{14}, à substituants méthyles et éthyles, dans la fraction 200-225 °C du pétrole lourd de Balakhany (Bakou). La teneur totale en alcoyladamantanes était de 0,02 %, soit 20 fois celle en adamantane non substitué.

A l'heure actuelle, on a établi la présence dans les pétroles d'alcoyladamantanes mono, di, tri et tétrasubstitués portant des substituants méthyles et éthyles en différentes positions du noyau de l'adamantane. Parallèlement aux adamantanes alcoylés les plus stables, dont les substituants sont portés par les carbones nodaux tertiaires du noyau (positions 1, 3, 5 et 7), les pétroles renferment une quantité non négligeable d'alcoyladamantanes, où les substituants se trouvent sur des carbones secondaires (positions 2, 4 et 6).

Tableau 7.8

Cyclanes bicycliques en C_8-C_9 identifiés dans le pétrole du gisement Griazévaïa Sopka (% massiques)

D'après Pétrov

Hydrocarbures	Par rapport au pétrole	Par rapport à la somme des isomères
C_8H_{14}		
exo-Méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptane	0,0001	0,4
endo-Méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptane	0,00002	0,1
Bicyclo [3.3.0] octane	0.017	67,9
Bicyclo [3.2.1] octane	0,008	31,6
C_9H_{16}		
Méthyl-1 bicyclo [3.3.0] octane	0,032	16,4
Méthyl-1 bicyclo [3.2.1] octane	0.027	13,8
Méthyl-1 bicyclo [2.2.2] octane	0.015	7,6
endo-Méthyl-3 bicyclo [3.3.0] octane	0,018	9,2
exo-Méthyl-2 bicyclo [3.3.0] octane	0,052	26,6
exo-Méthyl-3 bicyclo [3.2.1] octane	0,018	9,2
exo-Méthyl-3 bicyclo [3.3.0] octane	0,007	3,6
exo-Méthyl-6 bicyclo [3.2.1] octane	0,005	2,5
endo-Méthyl-2 bicyclo [3.3.0] octane	0,006	3,1
endo-Méthyl-2 bicyclo [3.2.1] octane	0,005	2,5
Méthyl-2 bicyclo [2.2.2] octane	0,001	0,5
endo-Méthyl-6 bicyclo [3.2.1] octane	0,002	1.0
trans-Bicyclo [4.3.0] nonane	0,007	3,5
exo-Méthyl-2 bicyclo [3.2.1] octane	0,001	0,5
cis-Bicyclo [4.3.0] nonane		

Le rapport entre les alcoyladamantanes isomères du pétrole n'est donc pas celui de l'équilibre.

On ne trouve pas de composés à noyau adamantanique dans la nature vivante. On suppose que ces hydrocarbures résultent de processus secondaires: ils auraient pu se former par isomérisation d'autres hydrocarbures à trois cycles présents dans les pétroles. Cette hypothèse est confirmée par la bonne correspondance existant entre les proportions respectives des alcoyladamantanes dans les

Tableau 7.9

Hydrocarbures de la série de l'adamantane identifiés dans le pétrole du gisement Griazévaïa Sopka (% massiques)

D'après Pétrov

Hydrocarbures	Par rapport au pétrole	Par rapport à la somme des hydrocarbures
Adamantane	0,027	9,5
Méthyl-1 adamantane	0,091	32,0
Méthyl-2 adamantane	0,049	17,0
Diméthyl-1,3 adamantane	0,076	26,5
Triméthyl-1,3,5 adamantane	0,043	15,0

pétroles et dans les mélanges non équilibrés obtenus par isomérisation catalytique de tricycloalcanes.

Il est très difficile d'identifier les bicycloalcanes en C_{10} et plus.

On a déterminé le rapport quantitatif entre les diméthylbicyclo [3.2.1] octanes et les diméthylbicyclo [3.3.0] octanes du pétrole de Griazévaïa Sopka (région de Bakou). Douze composés à différentes positions des substituants méthyles ont été identifiés. Le *Tableau 7.10* rassemble les données sur les teneurs relatives de ce pétrole

Tableau 7.10

Rapport entre différents types de structures hydrocarbonées de la fraction 125-230 °C (pétrole du gisement Griazévaïa Sopka)

D'après Pétrov

Hydrocarbures	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}
Bicycloalcanes/tricycloalcanes	100,0 : 0	95 : 5	84 : 16	85 : 15
Décalines/autres bicycloalcanes		57 : 43	43 : 57	49 : 51

en hydrocarbures bicycliques décaliniques et « non décaliniques », ainsi qu'en hydrocarbures de la série de l'adamantane en C_9-C_{12}.

Plus la masse moléculaire de la fraction est élevée, plus elle est riche en hydrocarbures bi et tricycliques. La teneur totale en bi et

tricycloalcanes distillant entre 125 et 230 °C est égale à 2,10 % de la masse totale du pétrole de Griazévaïa Sopka, soit 28,5 % de la masse de la fraction étudiée. Le rapport global bicycloalcanes/tricycloalcanes s'élève à 87 : 13.

On a identifié dans les pétroles des cycloalcanes possédant plus de trois cycles, dont le tétracyclododécane et le pentacyclotétradécane (congressane). Le pétrole (et autres caustobiolites) renferme également des analogues de polyterpènes cycliques *, dont on a notamment identifié les diterpènes C_{20} et les triterpènes C_{30}. Parmi les triterpènes pentacycliques identifiés il y avait les structures suivantes:

gammacérane — friedélane — lupane

On a isolé un groupe d'hydrocarbures tétra et pentacycliques en C_{27}-C_{30} des pétroles de Nigeria, de Libye et d'Iran.

On a trouvé des stérols hydrogénés **: hydrocarbures tétracycliques saturés qui, comme les stéroïdes, ont pour base le squelette carboné du cyclopentanoperhydrophénanthrène:

On pense que ces composés proviennent des stéroïdes. Ces derniers se distinguent les uns des autres par la nature des substituants (ils peuvent porter un hydroxyle, un groupement cétonique et autres

* Dans la littérature pétrochimique les stérols, terpènes et polyterpènes hydrogénés sont parfois appelés, respectivement, *stéranes*, *terpanes* et *polyterpanes*.

** Certains auteurs appellent ces composés *stéranes* et les terpènes hydrogénés *terpanes*.

groupes) et par celle du noyau tétracyclique. Les stérols hydrogénés auraient pu se former à partir de stéroïdes par une série de transformations chimiques, parmi lesquelles la réduction aurait eu un important rôle à jouer. C'est justement l'origine biologique de ces stérols qui a permis de les considérer en tant que « marqueurs biologiques », liant les résultats de l'étude des stérols pétroliers aux problèmes généraux de l'origine du pétrole.

Les stérols et les triterpènes sont constitués de noyaux alicycliques condensés et peuvent donc présenter une isomérie stérique suivant que les cycles sont disposés en *cis* ou en *trans* les uns par rapport aux autres.

Tout comme les stéroïdes, les stérols sont des corps optiquement actifs, du fait de l'asymétrie de la disposition des carbones aux points de jonction. Cette dernière particularité aurait dû donner lieu à un grand nombre de stéréoisomères. Ainsi, le prégnane (stérol en C_{21}) en aurait 128. Avec deux centres d'asymétrie supplémentaires (introduction de substituants dans le noyau), le nombre de stéréoisomères possibles atteindrait 512. En réalité, on n'a trouvé jusqu'à présent parmi les stéroïdes naturels que quatre formes stériques du squelette qui répondent à la configuration la plus favorisée énergétiquement. Cela est aussi vrai pour les stérols. Probablement, l'activité optique du pétrole est due dans une large mesure à la présence d'hydrocarbures de type stérols et triterpènes.

Tableau 7.11

Cycloalcanes des différentes séries contenus dans la fraction 350-420 °C de quelques pétroles (% massiques)

D'après Pétrov

Pétrole	Cycloalcanes			
	monocycliques	dicycliques	tricycliques	tétracycliques
Neftianyé Kamni (Bakou)	32,0	29,0	17,0	21,0
Kos-Tchagyl (Emba)	42,0	21,0	13,0	5,0
Romachkino	46,0	17,0	9,0	3,0
Grozny, paraffineux	30,0	21,0	11,0	10,0
Sourgout	42,0	18,0	10,0	1,0
Naftalan	5,0	38,0	34,0	23,0
Ponca City (Etats-Unis)	40,0	26,0	17,0	17,0

Aujourd'hui, il est encore difficile d'estimer quantitativement les teneurs des pétroles en stérols et en terpènes. La répartition quantitative des cycloalcanes par groupes différents est donnée dans le *Tableau 7.11*.

Parfois, les fractions pétrolières supérieures renferment des hydrocarbures polyméthyléniques monocycliques à 28 carbones

dans la chaîne (plusieurs chaînes). A masses moléculaires voisines et à la même température de distillation les pétroles lourds présentent une cyclicité plus élevée des cyclanes que les pétroles légers. Rossini a trouvé dans le pétrole de Ponca City des cycloalcanes complexes à chaînes alcaniques latérales. Les plus abondants étaient

Tableau 7.12

Nombre d'éléments structuraux par molécule moyenne de cycloalcanes distillant entre 350 et 420 °C du pétrole du gisement Neftianyé Kamni

D'après Pétrov

Eléments structuraux	Mélange de départ	Fraction de thermodiffusion									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Groupes CH_3	4,8	4,2	4,2	4,6	4,9	5,1	5,1	5,1	5,1	5,0	5,2
dont											
$-CH_2-CH_3$	2,7	2,5	2,4	2,4	2,5	2,2	2,3	1,9	1,7	1,5	1,2
$>CH-CH_3$	2,1	1,7	1,8	2,2	2,4	2,9	2,8	3,2	3,4	3,5	4,0
Chaînes aliphatiques											
$-(CH_2)_n-CH_3$	2,8	4,2	4,0	3,8	3,8	3,2	3,3	2,6	2,1	1,9	1,5
dont $n \geqslant 3$	2,0	2,5	2,4	2,4	2,5	2,2	2,3	1,9	1,6	1,5	1,2
$n \geqslant 4$	0,8	1,7	1,6	1,4	1,3	1,0	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3
Groupes CH_2 aliphatiques	6,2	11,1	11,1	10,4	9,3	8,3	7,6	6,6	5,1	4,0	3,1
Nombre des carbones de la partie aliphatique de la molécule	11,0	15,3	15,3	15,0	14,5	13,4	12,7	11,4	10,2	9,0	8,3
Nombre des carbones des noyaux alicycliques	12,9	6,7	7,3	7,8	8,4	10,1	10,9	11,6	12,7	14,1	15,3
Nombre total des atomes de carbone	23,9	22,0	22,6	22,8	22,9	23,5	23,6	23,0	22,9	23,1	23,6
Nombre de cycles K_H	2,3	0,9	1,3	1,4	1,5	1,7	2,1	2,7	3,3	3,8	4,1

les hydrocarbures à 2 et à 3 cycles (respectivement, 15,7 et 11,2 % massiques de la fraction huiles de graissage). Les extraits contenaient des hydrocarbures hybrides divers à 2, 3 et jusqu'à 5 cycles, dont une partie appartenait aux cycloalcanes et les autres à une série aromatique complexe à nombre variable de radicaux. On reparlera des cyclanoarènes hybrides dans le chapitre 8.

Les fractions supérieures sont surtout composées d'hydrocarbures di et tricycliques substitués par une ou plusieurs chaînes de faible longueur. Une telle structure des cycloalcanes supérieurs découle des résultats de l'analyse structurale de groupe par spectroscopie IR (*Tableau 7.12*).

La structure des cycloalcanes du premier groupe (à cycles hexagonaux) peut être illustrée par les formules suivantes:

Les trois premiers types de composés prédominent.

Les cycloalcanes pentagonaux (second groupe), présentés ci-dessous, se distinguent par leurs cycles condensés:

Là aussi, on observe la prédominance des structures appartenant aux trois premiers types.

La structure en pont des cycloalcanes macromoléculaires du troisième groupe est beaucoup moins claire. Ce sont des dérivés du bicyclo [3.2.1] octane, du bicyclo [2.2.2] octane et de l'adamantane:

Les succès enregistrés dans l'étude de la composition et de la structure des cycloalcanes ne veulent pas dire que la composition chimique du pétrole est complètement élucidée. La chimie des cycloalca-

nes — hydrocarbures pétroliers très compliqués et multiples — pose toujours des problèmes extrêmement difficiles à résoudre.

Il découle des données du *Tableau 7.12* que les cycloalcanes et les composants cyclanoaréniques constituent la principale masse d'hydrocarbures des fractions pétrolières à point d'ébullition élevé.

7.4. Propriétés des cycloalcanes

Isomérisation

Les cycloalcanes peuvent présenter trois formes d'isomérie.

C'est tout d'abord l'isomérie structurale de squelette sans variation du nombre de carbones dans le cycle :

C'est ensuite l'isomérie structurale de squelette avec changement du cycle :

C'est enfin la stéréoisomérie géométrique (isomérie *cis-trans*) :

isomère *cis* isomère *trans*

En présence de catalyseurs acides à 0-140 °C l'isomérisation des cycloalcanes s'accompagne de formation de carbocations :

En utilisant les catalyseurs bifonctionnels à 240-420 °C, on voit se former des cycloalcènes sur les centres métalliques hydrogénants-déshydrogénants et des carbocations sur les centres acides:

où M est un centre métallique, A un centre acide.

Stéréochimie

Hydrocarbures cyclopentaniques

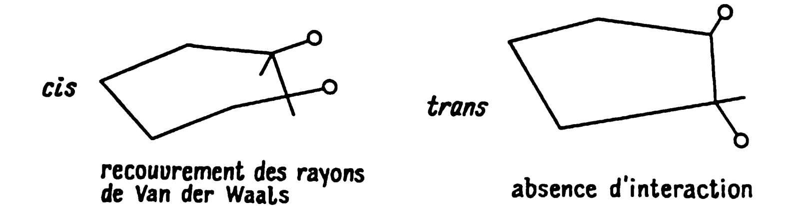
La chimie des hydrocarbures ne possède pas jusqu'à présent une nomenclature universellement admise pour désigner la disposition spatiale des substituants dans les stéréoisomères. Certains auteurs utilisent le système, selon lequel la position des substituants est considérée par rapport à un radical quelconque dont l'orientation spatiale est ordinairement désignée par le terme « *cis* ». D'après cette nomenclature l'isomère représenté est le *cis,cis,trans*-diméthyl-1,2 éthyl-3 cyclopentane

Pétrov utilise une autre nomenclature, où la disposition relative des substituants est comptée par paires constituées de chaque substituant précédent plus chaque substituant suivant. Dans ce cas l'hydrocarbure ci-dessus devient le *cis,cis*-diméthyl-1,2 éthyl-3 cyclopentane. Un tel procédé permet de voir tout de suite le nombre de paires de substituants (sur carbones voisins) à disposition vicinale en *cis* ou en *trans*, ce qui détermine l'ensemble des propriétés physiques et certains caractères chimiques des isomères stériques.

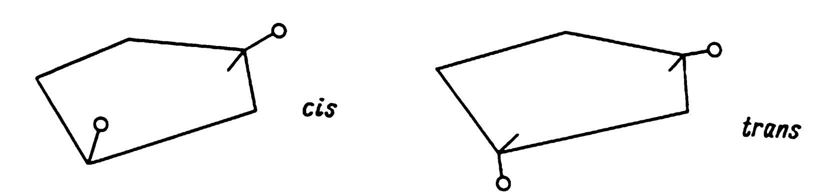
Les données expérimentales sur les propriétés des dialcoyl-1,2 cyclopentanes, que l'on trouve dans la littérature, prouvent que les

points d'ébullition des hydrocarbures stéréoisomères en C_7-C_{10} obéissent à la règle d'Auwers-Skita qui attribue à l'isomère *cis* un point d'ébullition plus élevé.

Si l'on se réfère au principe fondamental de l'analyse conformationnelle : celui de l'interaction de répulsion minimale entre atomes non liés, le principal facteur qui détermine la stabilité thermodynamique relative des stéréoisomères est l'énergie d'interaction des atomes des substituants latéraux (pour les hydrocarbures, ce sont les atomes d'hydrogène dans les radicaux de substitution) :

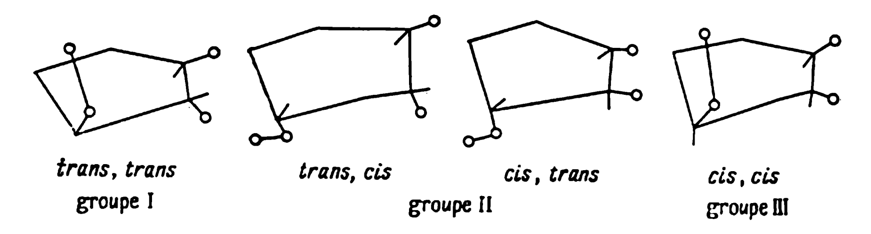


Les cyclopentanes disubstitués en 1,3 existent également sous forme de deux isomères stériques : *cis* et *trans*. Dans les deux isomères l'interaction des atomes non liés entre eux est absente et leur stabilité thermodynamique est pratiquement la même :



L'isomérie stérique des tri et tétraalcoylcyclopentanes n'a été démontrée que tout récemment.

En règle générale, les cyclopentanes trialcoylés en 1,2,3 à substituants différents ou asymétriques existent sous forme de quatre isomères stériques :



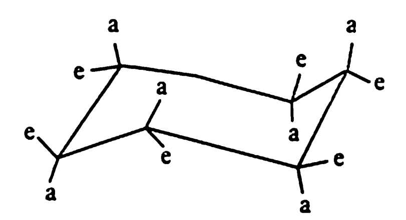
L'appartenance d'un isomère à tel ou tel groupe est déterminée par la disposition réciproque des substituants vicinaux. Les isomères bouillant plus bas (groupe I) doivent avoir, selon la règle d'Auwers-Skita leurs substituants vicinaux en position *trans*.

Il existe 8 isomères stériques dans le cas des cyclopentanes tétra-alcoylés en 1,2,3,4. Ils sont en nombre de 6, si tous les substituants sont identiques. On peut les diviser en quatre groupes, dont chacun diffère du groupe précédent d'une paire de substituants vicinaux en *cis*.

La meilleure stabilité est présentée par les isomères dépourvus de toute interaction vicinale en *cis*. Viennent ensuite, par ordre de stabilité décroissante, les isomères à une seule interaction de ce type, à deux et, enfin, à trois interactions.

Hydrocarbures cyclohexaniques

Il découle des données présentées plus haut que les molécules de cyclohexane ne prennent pratiquement, à la température ordinaire, que la forme « chaise ». L'étude par spectroscopie IR, l'analyse des spectres de Raman-Mandelstam-Landsberg et de diffraction électronique ont démontré que les dérivés monosubstitués du cyclohexane ne possèdent pratiquement que la conformation équatoriale (*e*) (liaisons C—H orientées à proximité du plan du cycle), les stéréo-isomères axiaux (*a*) (liaisons C—H orientées parallèlement à l'axe du cycle) étant inexistants:



Chaque dérivé disubstitué du cyclohexane présente deux conformations: *cis* et *trans*. Chez le *trans*-diméthyl-1,2 cyclohexane, c'est la conformation (*e*, *e*) qui est la plus stable. La conformation (*a*, *e*) est la seule possible pour le *cis*-diméthyl-1,2 cyclohexane. Par conséquent, le *trans*-diméthyl-1,2 cyclohexane est plus stable que l'isomère *cis*. Une situation analogue est observée chez les isomères *cis-trans* du diméthyl-1,4 cyclohexane. Dans le cas des dérivés disubstitués en 1,3 l'isomère *cis* [conformation (*e*, *e*)] est plus stable que l'isomère *trans* (*a*, *e*).

Les dérivés polysubstitués du cyclohexane peuvent présenter une isomérie conformationnelle plus compliquée. L'inversion du cycle

étant aisée, les dérivés polysubstitués prennent la conformation qui leur assure le moindre nombre de substituants à orientation axiale. Le passage d'un substituant axial en position équatoriale s'accompagne d'un gain d'énergie.

L'augmentation du nombre d'interactions vicinales en *cis* conduit inévitablement à une moindre stabilité thermodynamique des stéréoisomères. Mais, parallèlement, la stabilité relative des isomères possédant des interactions de ce type croît avec le nombre de substituants, tandis que les hydrocarbures qui n'en possèdent pas deviennent relativement moins stables.

Le facteur qui détermine la stabilité des hydrocarbures de la série cyclohexanique est le nombre de substituants à orientation axiale dans le noyau. Plus ils sont nombreux, moins le stéréoisomère est stable. En même temps, la stabilité relative des stéréoisomères à 1 ou 2 groupes axiaux augmente quelque peu avec l'accroissement du nombre total de substituants dans le noyau.

Hydrocarbures bicycliques

Pour les hydrocarbures bicycliques les combinaisons suivantes des cycles sont possibles:

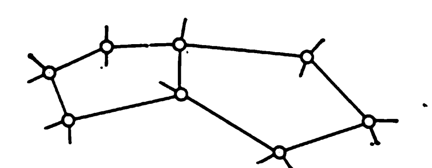
cycles enchaînés qui sont liés entre eux par une liaison carbone — carbone ordinaire (dicyclopentyle, dicyclohexyle);

cycles condensés qui possèdent deux carbones communs (pentalane, décaline);

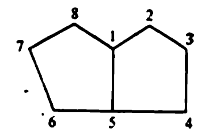
cycles en pont, à trois ou plus carbones communs (norbornane);

cycles spiranniques qui ont en commun un atome de carbone.

Les hydrocarbures les plus répandus dans les pétroles sont ceux à cycles condensés. Ils sont suivis par les hydrocarbures en pont et enchaînés. En ce qui concerne les bicyclanes condensés, seul le *cis*-pentalane est présent dans les pétroles, car le *trans*-pentalane présente une forte tension:



cis-bicyclo [3.3.0] octane (pentalane)



numérotage des carbones de la molécule de pentalane selon la nomenclature de Genève

Les bicyclo [3.3.0] octanes monoalcoylés en 2 et en 3 possèdent deux isomères stériques: *endo* et *exo*. Dans l'isomère *endo* le substituant est orienté en direction du deuxième cycle. Le substituant

de l'isomère *exo* a l'orientation inverse:

endo-méthyl-2 bicyclo [3.3.0] octane

exo-méthyl-2 bicyclo [3.3.0] octane

cis *trans*

Isomères stériques du bicyclo [4.3.0] nonane (hydrindane)

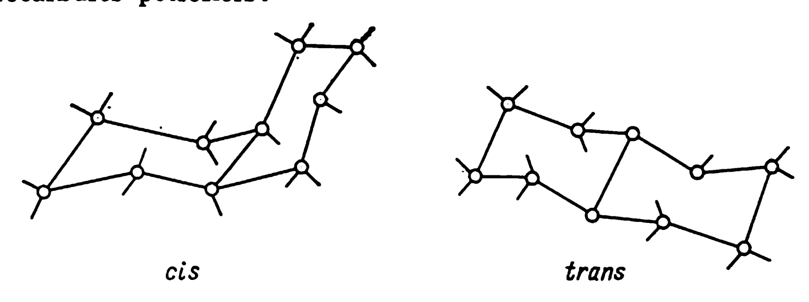
Le bicyclo [4.3.0] nonane, ainsi que ses homologues, existe sous forme de deux conformations (*cis* et *trans*). Les deux isomères ont été trouvés dans le pétrole. Les deux liaisons formant le cycle pentagonal de l'isomère *trans* possèdent une orientation équatoriale; dans l'isomère *cis* une liaison est axiale:

5 6 7 4 8 3 1 2 9 e a

trans *cis*

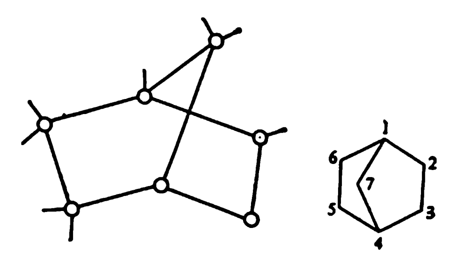
Selon la nomenclature de Genève, les carbones sont comptés en commençant par l'atome au croisement.

Les hydrocarbures à cycles hexagonaux condensés de la série du bicyclo [4.4.0] décane (décaline) sont parmi les plus importants hyprocarbures pétroliers:



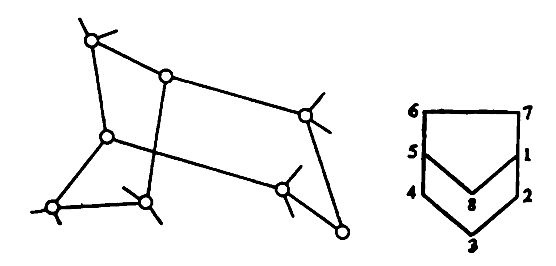
Isomères stériques du bicyclo [4.4.0] décane (décaline)

Passons maintenant aux conformations des hydrocarbures, dont les cycles sont joints en pont:



C'est la structure spatiale du bicyclo [2.2.1] heptane (norbornane) qui est représentée en guise d'exemple. La conformation présentée est rigide et la seule possible. Le cycle hexagonal y a la forme « bateau » non déformé.

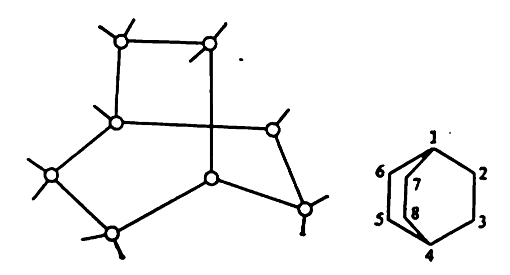
Le bicyclo [3.2.1] octane est un système dicyclique stable constitué par un cycle pentagonal et un cycle hexagonal. La représentation spatiale de sa molécule et le numérotage des carbones sont donnés ci-dessous:



Le noyau cyclohexanique de ce composé a la conformation en chaise, un peu déformée près du carbone du pont (C-8). Le noyau cyclopentanique a la forme « enveloppe » qui, à la différence des cycles pentagonaux du norbornane, ne présente que des écarts peu importants de l'angle de valence de Baeyer pour les liaisons 1—8 et 5—8. Les carbones 1, 5, 6 et 7 se trouvent dans un même plan. Les liaisons formant le cycle pentagonal (5—6, 1—7) ont une orientation axiale, mais cela ne conduit pas à une structure énergétiquement défavorisée, car l'interaction diaxiale en 1,3 des atomes non liés est absente en l'occurrence.

Le bicyclo [2.2.2] octane se présente comme un système symétrique de deux noyaux cyclohexaniques joints en position 1-4. Sa

conformation est du type « bateau-bateau »:



La structure est dépourvue de la tension de Baeyer, mais possède une tension de Pitzer bien considérable.

Le bicyclo [3.3.1] nonane est formé par jonction de deux noyaux cyclohexaniques en 1,3. Cet hydrocarbure présente la conformation symétrique « chaise-chaise », malgré la présence d'une forte interaction transannulaire des hydrogènes axiaux portés par les carbones C-3 et C-7.

Propriétés physiques des cycloalcanes

Les propriétés physiques principales des cycloalcanes sont regroupées dans le *Tableau 7.13*. Les cycloalcanes bouillent plus haut que les alcènes ou les alcanes à même nombre de carbones. Leur densité est supérieure à celle des alcanes normaux correspondants, mais inférieure à la densité des arènes. On utilise parfois cette particularité pour la détermination de la composition de groupe des fractions pétrolières. En présence de radicaux substituants, les points de fusion des hydrocarbures baissent considérablement, d'autant plus que le nombre de carbones du substituant alcoyle est moins important.

En partant des propriétés physiques et chimiques des cycloalcanes, on peut les subdiviser de façon conventionnelle en groupes suivants: hydrocarbures à petits cycles (C_3-C_4), à cycles communs (C_5, C_6, C_7), à cycles moyens (C_8-C_{12}) et à macrocycles ($>C_{12}$).

Stabilité des cycles

Les propriétés chimiques des cycloalcanes varient sous l'effet de la *tension angulaire de Baeyer*. Le cyclopropane et le cyclobutane sont des composés plus réactifs que les hydrocarbures à chaîne ouverte. Ils participent à une série de réactions caractéristiques des corps à double liaison $>C=C<$. Ainsi, le cyclopropane réagit avec l'acide iodhydrique (à haute température) et avec le brome (sous l'action

Tableau 7.13

Propriétés physiques des cycloalcanes

Hydrocarbures	F, °C	Eb, °C	ρ^{20}, kg/m³	n_D^{20}
Cyclopropane	—126,9	—33,3		
Cyclobutane	—90,7	12,9	703,0	
Cyclopentane	—94,4	49,3	745,4	1,4064
Méthylcyclopentane	—142,7	71,9	748,8	1,4099
Ethylcyclopentane	—137,9	103,4	765,7	1,4197
Diméthyl-1,1 cyclopentane	—76,4	87,5	752,3	1,4126
cis-Diméthyl-1,2 cyclopentane	—52,5	99,2	772,3	1,4276
trans-Diméthyl-1,2 cyclopentane	—120,0	91,9	751,9	1,4120
Diméthyl-1,3 cyclopentane	—136,7	90,7	745,6	1,4076
Propylcyclopentane	—120,3	130,8	775,6	1,4265
Isopropylcyclopentane	—112,7	126,8	776,6	1,4265
cis-Méthyl-1 éthyl-2 cyclopentane		128,2	785,0	
trans-Méthyl-1 éthyl-2 cyclopentane		121,4	769,1	
Méthyl-1 éthyl-3 cyclopentane		120,7	766,9	1,4210
Butylcyclopentane	—108,2	156,8	784,3	1,4315
Isoamylcyclopentane		169,0	784,0	1,4320
Cyclohexane	—6,5	80,8	778,1	1,4264
Méthylcyclohexane	—126,3	100,8	769,2	1,4230
Ethylcyclohexane	—114,4	132,0	777,2	1,4324
Diméthyl-1,1 cyclohexane	—34,1	120,5	784,0	1,4293
cis-Diméthyl-2,2 cyclohexane	—50,1	128,0	796,5	1,4333
trans-Diméthyl-1,2 cyclohexane	—89,4	125,0	776,0	1,4303
cis-Diméthyl-1,3 cyclohexane	—86,0	121,0	783,5	1,4260
trans-Diméthyl-1,3 cyclohexane	—79,4	119,0	762,0	1,4254
cis-Diméthyl-1,4 cyclohexane	—85	121,7	767,1	1,4230
trans-Diméthyl-1,4 cyclohexane	—33,5	119,6	765,5	1,4205
Propylcyclohexane	—94,5	154,7	793,2	1,4371
Isopropylcyclohexane	—89,8	154,5	799,2	1,4410
Méthyl-1 éthyl-2 cyclohexane		153,6	805,0	1,4400
Méthyl-1 éthyl-3 cyclohexane		155,5	791,0	1,4344
Méthyl-1 éthyl-4 cyclohexane	—78,6	151	789,0	1,4343
Butylcyclohexane		179	799,7	1,4412
Amylcyclohexane		204	804,0	1,4428
Cycloheptane	—12	117	810,0	
Cyclooctane	14,2	146	839,0	
Cyclononane		170		
Cyclodécane	9,6	201		
Cyclododécane	61			
Cyclotétradécane	53			
Cyclopentadécane	37			
Cyclohexadécane	57			
Cycloheptadécane	63			
Cyclohexacosane	43		847,0	
Cyclotriacontane	56		854,0	
Cyclotétratriacontane	66		856,0	

de la lumière). On assiste alors à l'ouverture du cycle:

$$\triangleright + Br_2 \longrightarrow Br(CH_2)_3Br$$

$$\triangleright + HI \longrightarrow CH_3CH_2CH_2I$$

Le cyclobutane, le cyclopentane et le cyclohexane restent inertes dans cette réaction.

L'hydrogénation du cyclopropane sur un catalyseur au nickel (80 °C) conduit au propane. En faisant passer les vapeurs de cyclopropane sur Al_2O_3, on obtient du propylène isomère.

Les réactions mentionnées sont moins accusées dans le cas du cyclobutane (la réaction ne se produit qu'à 200 °C) et ne sont nullement caractéristiques des cycloalcanes à cycles moyens et à macrocycles.

Les propriétés chimiques des cycloalcanes sont souvent proches de celles des alcanes. Ils entrent dans les réactions de substitution, avec les halogènes par exemple, ils sont nitrés par l'acide nitrique. L'acide sulfurique concentré ne dissout pratiquement pas les cycloalcanes (en C_5 et plus). L'oléum et la chlorhydrine agissent sur eux avec dégagement de SO_2. Le cyclopropane réagit énergiquement sur l'acide sulfurique concentré:

$$\triangleright \xrightarrow{H_2SO_4} H_2C\begin{cases} CH_3 \\ CH_2OSO_3H \end{cases}$$

Les cycloalcanes en C_5 et C_6 sont suffisamment stables, mais ils subissent, pareillement aux alcanes, une isomérisation sous l'effet du chlorure ou du bromure d'aluminium avec développement ou diminution du cycle. De cette façon, le cyclohexane se transforme en méthylcyclopentane à 30-80 °C. La réaction ne se produit pas quantitativement de gauche à droite; elle s'arrête au moment où le mélange renferme 75 % de cyclohexane et 25 % de méthylcyclopentane. Les cycles carbonés penta et hexagonaux se forment plus aisément que les cycles plus petits ou plus grands. C'est pourquoi les dérivés du cyclohexane et du cyclopentane abondent dans les pétroles, alors que les dérivés des autres cycloalcanes y sont rares.

L'angle normal entre deux valences d'un atome de carbone saturé (dans l'hybridation sp^3) est égal à 109°28'. Ainsi que l'avait établi Baeyer en 1885, dans les cycloalcanes les valences du carbone s'écartent de leur orientation normale, ce qui produit une tension dans le cycle en faisant croître l'énergie de la molécule. Chaque valence du

cycle trigonal dans le cyclopropane s'écarte de son orientation normale de 24°44′. Cet écart vaut 9°44′ dans le cycle tétragonal, 0°44′ dans le cyclopentane, 5°16′ dans le cyclohexane, mais cette dernière molécule n'est pas plane et ne présente pas de tensions.

La stabilité des différents cycles est illustrée par la comparaison de leurs chaleurs de combustion (*Tableau 7.14*). Ainsi, la chaleur de

Tableau 7.14

Chaleurs de combustion des cycloalcanes

Hydrocarbures	Chaleur de combustion, kJ/mol		Chaleur de combstion excédentaire par rapport au cyclohexane, kJ/mol	
	par molécule	par groupe CH_2	par molécule	par groupe CH_2
Cyclopropane $(CH_2)_3$	2092,66	697,55	115,56	38,52
Cyclobutane $(CH_2)_4$	2745,83	686,25	108,88	27,22
Cyclopentane $(CH_2)_5$	3322,80	664,48	27,25	5,45
Cyclohexane $(CH_2)_6$	3954,62	659,03	0	0
Cycloheptane $(CH_2)_7$	4639,20	662,80	26,39	3,77
Cyclooctane $(CH_2)_8$	5312,47	664,06	40,24	5,03
Cyclononane $(CH_2)_9$	5980,29	664,48	49,05	5,45
Cyclodécane $(CH_2)_{10}$	6636,40	663,64	46,10	4,61
Cyclopentadécane $(CH_2)_{15}$	9866,55	657,77	—18,90	—1,26
Cycloheptadécane $(CH_2)_{17}$	11175,12	657,36	—28,39	—1,67

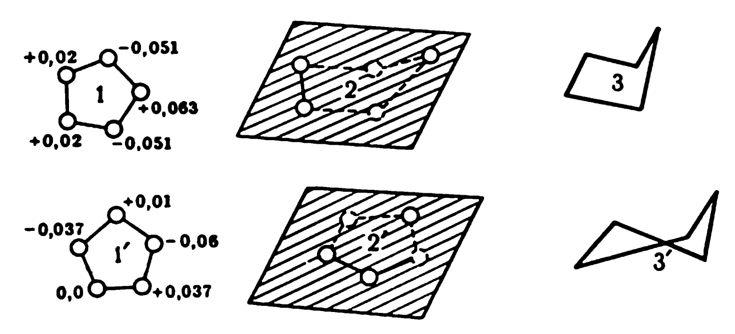
combustion par groupe CH_2 du cyclohexane qui est le cycloalcane le plus stable est égale à 659,03 kJ/mol : elle coïncide presque avec la chaleur de combustion par groupe CH_2 des hydrocarbures aliphatiques. Le cyclopentane est moins stable que le cyclohexane. Il possède un excès de chaleur de combustion par groupe CH_2 (comparé au groupe CH_2 du cyclohexane) égal à 5,45 kJ/mol, soit 27,25 kJ/mol par molécule C_5H_{10}. Pour le cyclobutane cet excédent de chaleur est de 108,88 kJ/mol, pour le cyclopropane il atteint 115,56 kJ/mol.

Outre la tension de Baeyer, on voit parfois se manifester la *tension d'éclipse* (*de torsion ou de Pitzer*) due à un écart forcé par rapport à la conformation impaire la plus favorisée, ce que l'on peut représenter comme suit :

ω

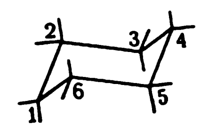
Le seul alicycle plan est la molécule de cyclopropane. Celle de cyclobutane tend à réduire la tension de Pitzer et prend une con-

formation non plane. La tension de torsion est encore plus réduite dans la molécule non plane de cyclopentane. Le cyclopentane peut présenter deux conformations: « enveloppe » et « demi-chaise ». Ces conformations sont représentées ci-dessous de trois façons différentes. Sur les projections *1* et *1'* on trouvera les valeurs (en nm) caractérisant l'écart des carbones par rapport au plan moyen du cycle. Les schémas *2*, *2'* et *3*, *3'* présentent les projections perspectives sur ce plan:



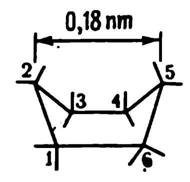
Les carbones cyclopentaniques n'occupent pas de positions fixes, car le cycle est toujours en un mouvement ondulatoire dit pseudorotation.

La molécule de cyclohexane prend de préférence la forme « chaise »:



La barrière de potentiel qui sépare les formes « chaise » et « bateau » est égale, d'après les données de la RMN, à 42-46 kJ/mol (fig. 7.1).

Lorsque deux paires de carbones de la molécule de cyclohexane (C-1 et C-6, C-3 et C-4) se trouvent à la base du « bateau », l'énergie potentielle est plus élevée. Un autre désavantage de la conformation en « bateau » est lié à la répulsion des deux hydrogènes occupant les sommets du « bateau »



Mais cette forme est souple, mobile et peut se convertir en « bateau » déformé (forme « twist ») qui est énergétiquement plus favorisée, n'ayant pas de conformations complètement éclipsées.

Les cycles moyens (8 à 12 chaînons) n'ont ni tension angulaire de Baeyer, ni tension de Pitzer (ils sont construits avec des conformations impaires). L'énergie élevée de ces cycles s'explique par l'« exiguïté intramoléculaire » qui fait que les atomes non liés sont séparés par des distances inférieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals (*tension de Prelog*).

Un des traits distinctifs importants des cycles moyens (si l'on se réfère à l'exemple du cyclodécane) est la possibilité de prendre des

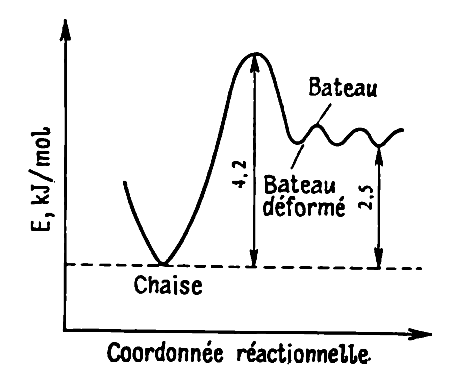


Fig. 7.1. Energie des transformations conformationnelles du cyclohexane

conformations, où une partie des liaisons des carbones sont dirigées vers le centre du cycle. Ces liaisons sont dites *intrannulaires*. Les liaisons disposées à l'extérieur du cycle sont *extrannulaires*. Dans sa conformation la plus favorisée le cyclodécane possède 6 atomes d'hydrogène intrannulaires et 14 extrannulaires. Par conséquent, les groupes CH_2 du cyclodécane ne sont pas équivalents: il y en a, dont les deux hydrogènes sont extrannulaires, et d'autres, dont un atome H est extrannulaire et l'autre intrannulaire. De plus, ces deux types de groupes CH_2 diffèrent l'un de l'autre par le fait que l'hydrogène extrannulaire est soit équatorial, soit axial. C'est donc les atomes intrannulaires qui sont responsables de cette « exiguïté intramoléculaire » qui fait monter l'énergie de la molécule de cyclodécane.

Les cycles à plus de 12 chaînons ont une grande mobilité conformationnelle. Dans ce cas, du fait de la rotation presque libre autour des liaisons C—C, l'existence d'isomères *cis-trans* est impossible. Il est difficile d'enregistrer des conformations déterminées. On pense ordinairement que les grands cycles ont essentiellement la forme de rectangles allongés constitués de conformations en zigzag.

On peut considérer la stabilité des molécules de cycloalcanes en partant du principe de la conservation par le système du minimum de l'énergie libre de Gibbs de leur formation. La variation de la longueur de la chaîne cycloalcanique d'un groupe CH_2 correspond à la variation de l'énergie libre de la molécule de 8,60 kJ à 300 K.

Les valeurs de l'énergie libre de formation à 300 K pour le cyclopentane et ses dérivés substitués sont données ci-dessous (en kJ/mol).

Cyclopentane	39,36
Méthylcyclopentane	36,68
Ethylcyclopentane	45,68
Diméthyl-1,1 cyclopentane	40,11
cis-Diméthyl-1,2 cyclopentane	46,81
trans-Diméthyl-1,2 cyclopentane	39,44
cis-Diméthyl-2,3 cyclopentane	42,29
trans-Diméthyl-1,3 cyclopentane	40,28
Propylcyclopentane	53,80
Butylcyclopentane	61,82
Décylcyclopentane	114,43
Hexadécylcyclopentane	166,01

Les valeurs de l'énergie libre de formation du cyclopentane et de ses dérivés sont en bonne corrélation avec les teneurs réelles en ces composés des fractions légères des pétroles (v. *Tableau 7.3*).

7.5. Réactions principales des cycloalcanes

Nitration. Les dérivés nitrés primaires ne se forment qu'en présence de méthyle dans la chaîne latérale des cycloalcanes. Le carbone tertiaire est nitré plus rapidement que le secondaire. Or, les naphtènes renferment, à côté des carbones tertiaires, beaucoup de carbones secondaires, et les composés nitrés formés sont habituellement secondaires et tertiaires. Parallèlement, on assiste aux réactions d'oxydation avec rupture de cycle et formation de diacides. Lors de l'oxydation les chaînes latérales des cycloalcanes monocycliques substitués sont détachées.

La *nitration* du cyclohexane a acquis une valeur industrielle, lorsqu'on a mis au point le procédé de préparation du caprolactame à partir du cyclohexane via le nitrocyclohexane. Le cyclohexane est nitré en phase liquide sous pression élevée à ≈200 °C, avec une durée de contact de 7-8 h. La nitration en vapeur est conduite à 380-400 °C, le temps de contact étant de 1-2 s. Le rendement en mononitrocyclohexane atteint 60 %, en acides dicarboxyliques 20 %.

Il existe un procédé d'obtention du caprolactame par photonitrosation du cyclohexane au moyen du chlorure de nitrosyle préparé à partir de l'acide nitrosylsulfurique selon les réactions:

$$2NH_3 + 3O_2 \longrightarrow N_2O_3 + 3H_2O$$

$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2HNOSO_4 + H_2O$$

$$HNOSO_4 + HCl \longrightarrow NOCl + H_2SO_4$$

NOH · 2HCl

+ NOCl + HCl ⟶

NOH · 2HCl

O

oléum ⟶ NH + 2HCl

Oxydation. L'oxydation en phase liquide du cyclohexane par l'air en présence de faibles quantités de sels de cobalt (145-170 °C, 0,8-1,2 MPa) conduit à cyclohexanol, cyclohexanone et différents acides carboxyliques et leurs esters (produits secondaires). Pour minimiser la quantité des produits secondaires, la conversion de l'hydrocarbure initial doit être de l'ordre de 4-10 % (massiques).

Le cyclohexanol et la cyclohexanone sont séparés du mélange réactionnel avant de déshydrogéner le cyclohexanol en cyclohexanone. Cette dernière est oximée, puis transformée en caprolactame:

OH

NOH

O

O

NH

On dispose actuellement de méthodes de laboratoire, dont certaines sont en train de devenir procédés industriels, pour l'oxydation de méthylcyclopentane, méthylcyclohexane, diméthylcyclohexanes isomères, cyclododécane. On obtient dans ce cas toute une gamme de composés oxygénés de valeur: hydroperoxydes cycliques, alcools, cétones, acides mono et dicarboxyliques de structure normale ou ramifiée, lactones, etc.

Perbromation. La réaction de perbromation selon Gustavson-Konovalov, conduite en présence de $AlBr_3$, est le procédé classique de détermination des cycloalcanes, y compris ceux de structure hybride. La fraction étudiée est préalablement soumise à la sulfonation pour en éliminer les alcènes et les arènes, ensuite le mélange

de cycloalcanes et alcanes est traité au brome:

$$CH_3C_6H_{11} + 8Br_2 \xrightarrow{AlBr_3} CH_3C_6Br_5 + 11HBr$$

Il y a une substitution complète des atomes d'hydrogène par le brome avec formation d'un composé aromatique bromé.

Substitution. Comme, à partir du cycle en C_5, les cycloalcanes sont plus ou moins dépourvus de tensions, leurs liaisons C—C sont peu réactives. Les propriétés de ces composés sont semblables à celles des alcanes. Pourtant, les réactions de substitution — la chloration du cyclopentane et des cycloalcanes à macrocycle par exemple — ont un mécanisme moins complexe. Cela est dû au fait que la formation de produits de substitution isomères est moins probable dans le cas des cycloalcanes rigidement orientés. Ainsi, la chloration du cyclohexane ne conduit qu'à un seul dérivé monochloré, alors que celle de l'hexane donne trois dérivés monochlorés isomères.

Traitement thermique. En soumettant les cycloparaffines à l'effet thermique, on voit se produire des réactions accompagnées de rupture des liaisons carbone—carbone dans les chaînes latérales et dans le noyau: hydrogénation destructive et, dans une moindre mesure, aromatisation. Le mécanisme de ces réactions est exposé au *Chapitre 11*.

Transformation catalytique des cycloalcanes. En 1911, Zélinski découvrit la réaction de *déshydrogénation catalytique* des cycloalcanes:

$$\text{cyclohexane} \xrightarrow{\text{Pt, Pd, Ni; 250—300°C}} \text{benzène} + 3H_2$$

De façon analogue, la déshydrogénation du méthylcyclohexane conduit au toluène; de l'éthylcyclohexane, à l'éthylbenzène; du diméthylcyclohexane, au xylène. Le méthylcyclopentane s'isomérise d'abord en cyclohexane. L'aromatisation des alcoylcyclopentanes et des alcoylcyclohexanes est d'autant plus aisée que leur masse moléculaire est plus élevée.

Suivant les conditions et le catalyseur utilisé les réactions suivantes ont lieu.

a) Redistribution de l'hydrogène entre les molécules d'une même substance:

$$3\,\text{cyclohexène} \xrightarrow{\text{Pt, Pd}} 2\,\text{cyclohexane} + \text{benzène}$$

La réaction a lieu en présence d'un catalyseur au platine ou au palladium, à température ordinaire, avec dégagement de chaleur.

Ces réactions sont intéressantes du point de vue de la déshydrogénation des cycloalcanes et de l'hydrogénation des arènes. Ainsi, le vinylcyclohexène donne un mélange d'éthylcyclohexane et d'éthylbenzène :

3 $CH{=}CH_2$ ⟶ 2 C_2H_5 + C_2H_5

b) Redistribution de l'hydrogène entre molécules de corps différents. Dans les réactions de ce type, les molécules d'une des espèces réagissantes sont donneurs et les molécules de l'autre, accepteurs d'hydrogène. Le cycloalcane est donneur, les alcanes et les alcènes sont accepteurs :

$+3RCH = CH_2 \longrightarrow$ $+3RCH_2CH_3$

La réaction est accélérée en présence de platine, palladium, nickel, cuivre : catalyseurs types de l'hydrogénation sur les liaisons carbone—carbone. Ces réactions se produisent lors du craquage catalytique sur alumosilicates (v. *Chapitre 12*).

c) Redistribution intramoléculaire de l'hydrogène. Cette réaction est le résultat de l'isomérisation conduite non sur les catalyseurs acides, mais sur ceux de déshydrogénation-hydrogénation :

$CH{=}CH_2$ ⟶ CH_2CH_3

vinylcyclohexane éthylcyclohexane

La catalyse thermique donne lieu aux réactions d'isomérisation des hydrocarbures naphténiques en direction des isomères les plus stables :

$\xrightarrow{AlCl_3;\ 20-30\,°C}$

dicyclopentane décahydronaphtalène

L'isomérisation des cycles hepta et décagonaux conduit à des décalines stables. Le mécanisme de ce processus, ainsi que celui de transformations subies par les cycloalcanes lors du reformage catalytique sont décrits dans le *Chapitre 12*.

7.6. Procédés de préparation des cycloalcanes

Les cycloalcanes ont trouvé beaucoup d'applications industrielles. Or, l'isolement des composés individuels de ce groupe à partir du pétrole étant compliqué et coûteux, on les obtient par voie de synthèse.

Le cyclohexane est surtout préparé par hydrogénation du benzène sur un catalyseur au nickel à 140-200 °C et sous 1-5 MPa :

$$\xrightarrow{Ni,\,3H_2}$$

Pour synthétiser les monomères servant à fabriquer les fibres de polyamide, on utilise les cycloalcanes à plus de six carbones (cycloheptane, cyclooctane, cyclododécane).

La synthèse du cycloheptane est possible à partir du cyclopentadiène et de l'acétylène par pyrolyse du produit d'addition primaire et par hydrogénation subséquente du cycloheptadiène :

$$+\ CH\equiv CH \longrightarrow (CH_2) \xrightarrow{500\,^\circ C} \xrightarrow{2H_2}$$

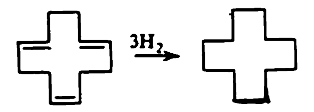
Le cyclooctane est préparable par cyclopolymérisation de l'acétylène selon Reppe :

$$4CH\equiv CH \longrightarrow \xrightarrow{4H_2}$$

Il est pourtant plus intéressant d'utiliser dans ce but le butadiène-1,3 :

$$2CH_2=CHCH=CH_2 \longrightarrow \xrightarrow{2H_2}$$

L'hydrogénation du trimère cyclique du butadiène fournit le cyclododécane :



cyclododécatriène-1,5,9

L'hydrogénation des cycloalcanes sur un catalyseur au nickel (Al_2O_3 étant utilisé comme support) se produit à 100 °C avec le rendement quantitatif.

La tétraline et la décaline sont obtenues par hydrogénation du naphtalène en présence d'un catalyseur au nickel, respectivement en phase vapeur et liquide. Il existe plusieurs méthodes de préparation des cycloalcanes dans les conditions de laboratoire qui sont bien décrites par les manuels de chimie organique et que nous ne reproduisons pas ici.

Références

Добрянский А. Ф. Химия нефти (Chimie du pétrole). Л., Гостоптехиздат, 1961.

Наметкин С. С. Химия нефти (Chimie du pétrole). М., Изд. АН СССР, 1955.

Нефти СССР (Pétroles de l'U.R.S.S.). Справочник. М., Химия. 1, 1971 ; 2, 1972 ; 3, 1973 ; 4, 1974 ; дополнит. том, 1975.

Петров А. А. Химия нафтенов (Chimie des naphtènes). М., Наука, 1971.

Соколов В. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением (Composition chimique des pétroles et des gaz naturels en fonction de leur origine). М., Недра, 1972.

Требин Г. Ф., Нарыгин Н. В., Обухова Т. М. Нефти месторождений Советского Союза (Pétroles des gisements d'Union Soviétique). М., Недра, 1974.

CHAPITRE 8

ARÈNES ET COMPOSÉS HYBRIDES DU PÉTROLE

8.1. Généralités

En règle générale, les *arènes* (*hydrocarbures aromatiques*) sont moins abondants dans les pétroles que les alcanes et les cycloalcanes. La teneur globale en ces hydrocarbures varie considérablement suivant les pétroles, la moyenne étant de 10-20 % (massiques). Celle des pétroles aromatiques (celui de Tchoussovoï par exemple) peut atteindre 35 % (massiques) et même plus. Les plus riches en arènes sont les jeunes pétroles caïnozoïques.

Cette classe d'hydrocarbures est représentée dans les pétroles par le benzène et ses homologues, ainsi que par les dérivés de composés di et polycycliques. Les pétroles renferment également des hydrocarbures de structure hybride qui possèdent, parallèlement aux cycles aréniques et aux chaînes aliphatiques, des noyaux cyclaniques.

Les arènes pétroliers sont mieux étudiés que les autres classes d'hydrocarbures. Beaucoup d'arènes individuels ont été isolés des fractions pétrolières à l'aide de procédés utilisant leur réactivité élevée, adsorption sélective ou solubilité dans les solvants polaires, points de fusion élevés.

Dans les pétroles de types différents on observe des variations parfois très importantes des teneurs en hydrocarbures des principales classes, y compris en arènes. Mais, comme l'a démontré Rossini, les proportions des hydrocarbures individuels appartenant à une même classe demeurent à peu près constantes. Ainsi, les taux des alcoylbenzènes en C_6-C_8 dans sept pétroles américains étudiés de types différents étaient compris dans des limites assez étroites: 4-13 % pour le benzène, 20-38 % pour le toluène, 50-70 % pour les xylènes et l'éthylbenzène.

Tous les alcoylbenzènes possibles jusqu'en C_9 ont été identifiés dans les fractions essences. Les arènes prédominants sont le toluène. le *m*-xylène et le pseudocumène (triméthyl-1,2,4 benzène). Le plus souvent, les teneurs des fractions essences en isomères aromatiques monocycliques individuels augmentent progressivement avec l'accroissement du nombre de substituants liés au noyau. Les propor-

tions des monoalcoylbenzènes individuels diminuent parallèlement à l'allongement de la chaîne alcoyle.

Les pétroles sont habituellement plus riches en toluène qu'en benzène, éthylbenzène et chacun des xylènes isomères. Les quantités relatives des arènes en C_8 présentent généralement l'ordre suivant: *m*-xylène > éthylbenzène > *o*-xylène > *p*-xylène, qui n'est pas conforme à celui de la stabilité thermodynamique: *m*-xylène > *p*-xylène > *o*-xylène > éthylbenzène. Ces écarts par rapport aux proportions thermodynamiquement équilibrées des isomères peuvent provenir de la prédominance de certaines structures dans les matières organiques initiales qui avaient donné naissance au pétrole et de la tendance à conserver ces structures. D'autres auteurs pensent que ces écarts sont dus à l'action catalytique des roches-magasins.

Les fractions de tous les types de pétroles sont d'autant plus riches en arènes que leur température d'ébullition est plus élevée. Cette corrélation est particulièrement caractéristique des pétroles de haute cyclicité.

Dans les fractions lampant et gas-oil, outre les hydrocarbures benzéniques, on a identifié des homologues du naphtalène et du diphényle. Le naphtalène est beaucoup plus rare dans les pétroles que ses dérivés méthylés. Ce fait confirme la règle générale: les premiers termes d'une série homologue sont toujours moins abondants dans les pétroles que les homologues supérieurs.

Les pétroles renferment sensiblement moins de dérivés du diphényle que d'hydrocarbures naphténiques. On y trouve, à côté du diphényle et de ses dérivés alcoylés, des arènes ayant une structure en pont, tel le diphényl-1,2 éthane.

Les fractions pétrolières lourdes gas-oil, huiles de graissage et supérieures contiennent également des arènes polycycliques qui sont notamment représentés par les hydrocarbures ci-dessous et leurs dérivés alcoylés (principalement méthylés):

phénantrène anthracène chrysène pyrène

Les homologues du phénanthrène sont présents dans les pétroles en quantités beaucoup plus importantes que les dérivés de l'anthracène, ce qui s'accorde avec les proportions respectives de ces structures dans les tissus végétaux et animaux.

12—0694

On a trouvé dans les distillats lourds des arènes polycycliques ayant jusqu'à sept noyaux. Les teneurs en arènes polycycliques des pétroles sont insignifiantes.

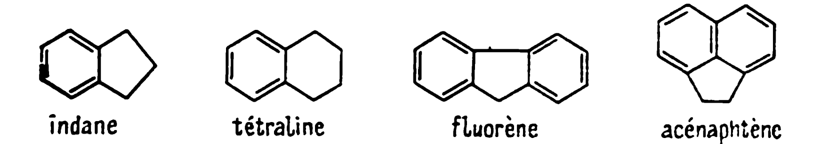
Les arènes monocycliques prédominent sur les di et polycycliques non seulement dans les fractions essence et lampant, mais aussi, généralement, dans le gas-oil et les huiles de graissage. Les substituants portés par le cycle benzénique sont ordinairement représentés par un ou deux méthyles et un alcoyle long peu ramifié.

Les teneurs moyennes en arènes différents, caractéristiques des pétroles soviétiques variés, sont les suivantes (pour cent par rapport à la masse totale des arènes): benzéniques 67, naphtaléniques 18, phénanthréniques 8, chryséniques et benzofluoréniques 3, pyréniques 2, anthracéniques 1, autres 1.

8.2. Cyclanoarènes hybrides

Les cyclanoarènes sont assez largement représentés dans les pétroles, surtout dans leurs fractions supérieures. Certains auteurs les rangent parmi les arènes, mais il est plus correct, à notre avis, de les considérer en tant qu'un groupe à part.

Les plus simples représentants des cyclanoarènes dont les homologues entrent dans la composition des fractions lampant et gas-oil, sont



Les cyclanoarènes à un ou deux noyaux alicycliques peuvent prédominer sur les alkylbenzènes à même nombre de carbones.

La plupart des hydrocarbures hybrides contiennent des noyaux aromatiques et alicycliques condensés. Pourtant, de faibles quantités d'hydrocarbures non condensés de type phénylcyclohexane ou phényl-1 cyclohexyl-2 éthane ont également été trouvées dans les pétroles.

Les cycles aromatiques des hydrocarbures hybrides sont substitués presque exclusivement par des méthyles, alors que les alicycliques portent un ou deux substituants alcoyles plus longs.

La teneur moyenne en arènes + structures hybrides des pétroles hautement cycliques de l'U.R S S. est d'environ 37 % (massiques). Pour les pétroles très paraffineux, cette teneur est égale à 21 % (massiques).

8.3. Propriétés des arènes

Les propriétés physiques de quelques arènes contenus dans les pétroles sont présentées dans le *Tableau 8.1*.

La densité et l'indice de réfraction des arènes sont de loin supérieurs à ceux des alcanes et des cycloalcanes.

Tableau 8.1

Propriétés physiques des arènes

Hydrocarbures	ρ_4^{20}, kg/m³	$t_{éb}$ sous 0,1 MPa, °C	t_{crist}, °C	n_D^{20}
Benzène	879,0	80,1	5,52	1,5011
Toluène	866,9	110,6	—95,0	1,4969
o-Xylène	880,2	144,4	—25,2	1,5054
m-Xylène	864,2	139,1	—47,9	1,4972
p-Xylène	861,0	138,4	—13,3	1,4958
Ethylbenzène	867,0	136,2	—95,0	1,4959
Hémimellitol (triméthyl-1,2,3 benzène)	894,4	176,1	—25,4	1,5139
Pseudocumène (triméthyl-1,2,4 benzène)	875,8	169,4	—43,8	1,5048
Mésitylène (triméthyl-1,3,5 benzène)	865,2	164,7	—44,7	1,4994
Cumène (isopropylbenzène)	861,8	152,4	—96,0	1,4914
Propylbenzène	862,0	159,2	—99,5	1,4920
Prehnitène (tétraméthyl-1,2,3,4 benzène)	905,2	205,0	—6,2	1,5203
Durène (tétraméthyl-1,2,4,5 benzène)		196,8	79,2	
Isodurène (tétraméthyl-1,2,3,5 benzène)	890,4	198,2	—23,7	1,5130
Diphényle		255,6	69,0	
Naphtalène		218,0	80,3	
Phénanthrène		340,1	99,2	
Anthracène		342,3	216,0	

Les champs de force des molécules d'arènes, exprimés à l'aide de grandeurs diverses (rapport des chaleurs d'évaporation ou des énergies libres d'interaction au volume ou à la surface des molécules), sont beaucoup plus intenses que chez les hydrocarbures saturés. C'est pourquoi les arènes sont mieux adsorbés par les adsorbants polaires et se dissolvent dans la plupart des solvants polaires, à l'exception des composés aliphatiques et alicycliques polyfluorés qui dissolvent mieux les hydrocarbures saturés que les hydrocarbures aromatiques. Ce groupe de solvants, à la différence des autres composés polaires, se caractérise par des champs de force moléculaires, dont l'intensité est inférieure non seulement à ceux des arènes, mais aussi à ceux des hydrocarbures saturés, alors que la solubilité mutuelle des composés est généralement d'autant meilleure que les valeurs des champs de forces de leurs molécules sont plus voisines.

Le point de fusion des arènes est fonction de leur masse moléculaire, mais aussi de la forme des molécules. Plus les molécules sont symétriques, plus leur assemblage en réseau cristallin est compact, ce qui correspond à un point de cristallisation plus élevé. Le plus symétrique parmi les isomères xyléniques — le *p*-xylène — a donc le plus haut point de cristallisation. Le durène fond beaucoup plus haut que les autres tétraméthylbenzènes moins symétriques. L'introduction d'un méthyle dans la molécule symétrique de benzène correspond à l'abaissement de la température de cristallisation pour le toluène de 100 °C. Les arènes condensés à noyaux benzéniques alignés (type anthracène) ont les points de fusion plus élevés que les isomères angulaires du type phénanthrène.

Les points d'ébullition des arènes isomères sont voisins. Leurs valeurs les plus élevées sont caractéristiques des isomères, dont les alcoyles sont disposés côte à côte (*o*-xylène, hémimellitol, prehnitène).

Viscosité, densité, indice de réfraction des arènes augmentent parallèlement au nombre de cycles condensés et à celui de méthyles. Ainsi, la viscosité des hydrocarbures benzéniques à 3 ou plus méthyles est supérieure et leur indice de viscosité inférieur aux valeurs correspondantes pour les analogues cyclohexaniques. En même temps, en présence de substituants alcoyles longs et à condition qu'il n'y ait pas plus de deux méthyles, on observe la corrélation inverse: viscosité plus élevée des hydrocarbures cyclohexaniques.

Vu leurs nombres d'octane élevés, les arènes améliorent les propriétés antidétonantes des essences.

Leurs réactions les plus caractéristiques sont celles de *substitution électrophile*: nitration, sulfonation, halogénation, alcoylation et acylation selon Friedel-Crafts, nitrosation, etc.

Le mécanisme de toutes ces réactions est le même:

$$C_6H_6 + X^+ \rightleftharpoons [C_6H_6 \rightarrow X^+] \rightleftharpoons [C_6H_6X]^+ \rightleftharpoons C_6H_5X + H^+$$

La substitution électrophile est précédée d'une réaction acido-basique qui produit la particule électrophile X^+ attaquant le noyau. Ainsi, lors de la nitration, c'est l'ion nitronium qui agit en électrophile. Il résulte de l'interaction des acides nitrique et sulfurique:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2HSO_4^- + H_3O^+ + NO_2^+$$

Lors de la sulfonation l'acide sulfurique concentré est ionisé en formant les réactifs électrophiles SO_3 avec l'atome de soufre

électrophile ou SO_3H^+:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$
$$H_2SO_4 + SO_3 \rightleftharpoons HSO_4^- + SO_3H^+$$

Au cours de l'halogénation en présence d'acides forts ou d'acides de Lewis ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $SnCl_3$) on assiste à la formation d'un ion halogène positif:

$$Cl_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Cl^+ + HCl + HSO_4^-$$
$$Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons \overset{+\delta}{Cl} \rightarrow Cl \rightarrow \overset{-\delta}{FeCl_3} \rightleftharpoons Cl^+ + FeCl_4^-$$

L'alcoylation de Friedel-Crafts se produit également en présence d'acides de Lewis qui y jouent le rôle de catalyseurs en formant avec les halogénures d'alcoyle d'abord des complexes polarisés et finalement, après ionisation, un carbocation:

$$RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons \overset{+\delta}{R}{-}Cl \cdots \overset{-\delta}{AlCl_3} \rightleftharpoons R^+ + AlCl_4^-$$

L'alcoylation par alcènes conduit également à un carbocation:

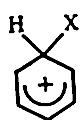
$$RCH{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons R\overset{+}{C}H{-}CH_3 + HSO_4^-$$

ou, en présence d'acides aprotiques avec cocatalyseurs:

$$RCH{=}CH_2 + AlCl_3 + HCl \rightleftharpoons R\overset{+}{C}H{-}CH_3 + AlCl_4^-$$

Ensuite, comme cela a été montré plus haut, l'électrophile X^+ forme rapidement, avec une molécule aromatique, un complexe π, lequel peut s'isomériser en complexe σ un peu plus stable. Dans le complexe σ, l'agent électrophile est lié à la molécule par une liaison covalente, ce qui provoque l'apparition d'une charge positive entière sur le noyau aromatique. Un des carbones sp^2 sort alors de la conjugaison et passe dans l'état d'hybridation sp^3:

On peut représenter la structure de l'ion benzolonium de la manière conventionnelle:



La dernière phase de la réaction consiste à arracher un proton du complexe σ, ce qui donne une molécule d'arène substitué, par exemple :

$$\text{H, Cl (complexe σ)} + FeCl_4^- \longrightarrow \text{Cl (chlorobenzène)} + HCl + FeCl_3$$

Le chimiste suédois Melander a étudié le mécanisme de la réaction de substitution électrophile à l'aide d'isotopes. Il s'est avéré que les composés marqués au deutérium et au tritium présentaient la même vitesse de substitution que leurs analogues hydrogénés: il n'y avait donc pas d'effet cinématique des isotopes plus ou moins significatif (à l'exception de la réaction de sulfonation). Compte tenu du fait que l'énergie de rupture des liaisons carbone-deutérium et carbone-tritium est supérieure à celle de la liaison C—H, on peut en tirer la conclusion que la dernière phase d'une réaction de substitution électrophile — détachement du proton — ne doit pas être limitative. Par conséquent, la phase relativement lente et donc limitative est la formation des complexes intermédiaires. On sait que la formation des complexes π est un processus rapide. La phase la plus lente est donc la transformation du complexe π en complexe σ. Cette conclusion est confirmée, par exemple, par l'existence d'une corrélation entre les vitesses d'halogénation des homologues du benzène et la stabilité des complexes σ, alors qu'il n'existe pas d'une telle corrélation avec la stabilité des complexes π.

Malgré le degré d'insaturation élevé des arènes, les réactions d'addition en sont beaucoup moins caractéristiques. Par exemple, le benzène n'est pas hydrogéné dans les conditions où les alcènes le sont. Néanmoins, l'hydrogénation sous pression en présence de catalyseurs au nickel transforme le benzène en cyclohexane :

$$C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$$

Les vitesses relatives de l'hydrogénation du benzène, du cyclohexène et des doubles liaisons de la chaîne latérale d'un arylalcène (styrène) sont égales, respectivement, à 1, 150 et 900. Au cours de l'hydrogénation du benzène on ne trouve pas de cycloalcènes dans la masse réactionnelle, leur réactivité étant beaucoup plus élevée.

L'addition des halogènes au benzène est également possible. Cette réaction se déroule suivant un mécanisme radicalaire en phase

liquide sous l'effet de la lumière ou d'initiateurs:

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

Le benzène est aussi apte à l'addition de l'ozone, la décomposition sous l'action de l'eau du triozonide formé donnant le glyoxal:

$$C_6H_6 + 3O_3 \longrightarrow C_6H_6(O_3)_3 \xrightarrow{3H_2O} 3\ \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix}$$

Le naphtalène et les hydrocarbures polycycliques — phénanthrène, anthracène, chrysène, pyrène — obéissent, ainsi que le benzène, à la règle de Hückel : leurs orbitales moléculaires liantes comportent $(4n + 2)$ électrons π. Les molécules de ces hydrocarbures sont planes, elles présentent des valeurs élevées de l'énergie de conjugaison et l'ensemble des propriétés caractéristiques des arènes: ainsi, tous ces hydrocarbures entrent en réactions de substitution électrophile.

Il est pourtant à noter que tous les arènes condensés ont des traits plus ou moins proches des composés non saturés. Le naphtalène est beaucoup moins stable et plus réactif que le benzène. Si toutes les liaisons carbone—carbone de la molécule de benzène sont équivalentes, ce n'est pas le cas pour les molécules de naphtalène et d'arènes polycycliques:

Dans le naphtalène les liaisons 1—2, 3—4, 5—6 et 7—8 sont d'un ordre supérieur, moins saturées et moins longues que les liaisons 2—3 et 6—7. Dans la molécule de phénanthrène, la liaison

9—10 possède la densité électronique la plus élevée, voisine de celle d'une double liaison. Il est naturel que les réactions d'addition ont lieu sur les liaisons d'ordre supérieur et sont plus rapides que dans le cas du benzène:

O_3 O_3 O_3 H_2O CHO CHO + CHO CHO

X_2 H X X H

L'addition sur les molécules d'anthracène est orientée vers les positions *méso* 9 et 10:

X_2 H X H X

Cette orientation de l'addition correspond à la moindre perte en énergie de conjugaison: 352—151·2 = 50 kJ/mol, où 352 et 151 sont respectivement les énergies de conjugaison des molécules d'anthracène et de benzène.

On utilise largement la réaction d'addition de l'anhydride maléique aux hydrocarbures anthracéniques et phénanthréniques pour isoler ces derniers des fractions pétrolières. Lorsque l'anhydride maléique est fixé par l'anthracène ou un de ses dérivés, c'est la réaction de Diels-Alder qui a lieu:

+ O O O O O O

Après avoir éliminé les hydrocarbures anthracéniques, on peut procéder à l'isolement du phénanthrène et de ses homologues par

photocondensation sur l'aldéhyde maléique:

Ensuite, par décomposition photochimique des produits d'addition, on isole le phénanthrène et ses dérivés. Les hydrocarbures benzéniques et naphtaléniques ne forment pas de tels produits avec l'anhydride maléique.

Le naphtalène et ses homologues mono et polyméthylés peuvent former des complexes π cristallins stables avec l'acide picrique. Il est possible d'utiliser cette propriété pour les isoler des fractions pétrolières. Certains homologues polyméthylés du benzène (mésitylène, tétra, penta et hexaméthylbenzène) forment également des complexes avec l'acide picrique, mais ils sont beaucoup moins stables.

De plus, les arènes sont caractérisés par l'aptitude à l'auto-association et à la formation des complexes avec les produits hétéroatomiques, notamment, avec les composés sulfurés du pétrole.

8.4. Arènes dans la synthèse pétrochimique

Les sources principales des arènes sont les produits pétroliers obtenus par reformage catalytique et par pyrolyse. La structure des ressources de matières premières de la production d'arènes pour les Etats-Unis et l'Europe occidentale en 1976 est donnée ci-après en % (massiques).

	Etats-Unis	Europe occidentale
Reformats catalytiques	78	33
Pyrolysats	13	56
Houille	9	11

En U R.S S. comme aux Etats-Unis, on observe actuellement la tendance à l'accroissement de la proportion des arènes produits par pyrolyse, la matière première de la pyrolyse étant devenue plus lourde.

Le *benzène* est le plus important des arènes, largement utilisé pour la synthèse pétrochimique. Il occupe la deuxième place, après l'éthylène, quant au volume de production et à l'importance pour l'obtention de produits organiques. La puissance totale de toutes

les installations de fabrication de benzène du monde entier était égale, en 1979, à quelque 23 millions de tonnes par an.

La structure de la consommation du benzène aux Etats-Unis et en Europe occidentale (fabrication des produits de la synthèse organique de base) est présentée dans le *Tableau 8.2*.

Tableau 8.2

Structure de la consommation du benzène en 1980 pour les Etats-Unis et l'Europe occidentale

Produits	Etats-Unis		Europe occidentale	
	milliers de t/an	% massiques	milliers de t/an	% massiques
Styrène	2145	44	2584	46
Phénol	1026	21	948	17
Cyclohexane	840	17	1048	19
Anhydride maléique	193	4	236	4
Aniline	242	5		
Divers	451	9	781	14
Total	4897	100	5597	100

Les plus grands consommateurs du benzène sont aujourd'hui la production de l'*éthylbenzène* et celle du *styrène*.

L'éthylbenzène est surtout obtenu par alcoylation du benzène par l'éthylène en présence de $AlCl_3$ et d'un peu d'eau ou de chlorure d'éthyle ajoutés afin d'obtenir du sulfure d'hydrogène:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3,\ HCl} C_6H_5C_2H_5 - 104\ kJ/mol$$

Une quantité relativement faible d'éthylbenzène est produite en l'isolant par rectification du mélange aux xylènes résultant du reformage catalytique et de l'extraction par solvants sélectifs.

La déshydrogénation de l'éthylbenzène en présence de catalyseurs oxydes (Fe_2O_3 activé par Cr_2O_3 et un alcali), à 600-630 °C, conduit au styrène:

$$C_6H_5C_2H_5 \underset{H_2}{\rightleftarrows} C_6H_5CH{=}CH_2$$

On a également mis au point un procédé de déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzène avec une meilleure conversion et la température de régime un peu moins élevée:

$$C_6H_5C_2H_5 + 0{,}5O_2 \rightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2O$$

Un procédé prometteur est la déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzène par l'anhydride sulfureux:

$$3C_6H_5CH_2CH_3 + SO_2 \rightarrow 3C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2S + 2H_2O$$

La conversion de l'éthylbenzène augmente dans ce cas de 60 jusqu'à 90 % par passe.

L'industrie utilise un procédé qui permet d'obtenir simultanément le styrène et l'oxyde de propylène:

$$C_6H_5CH_2CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)OOH$$

$$C_6H_5CH(CH_3)OOH + CH_2{=}CHCH_3 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)OH + \underset{\diagdown O \diagup}{H_2C{-}CHCH_3}$$

$$C_6H_5CH(CH_3)OH \rightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2O$$

Au cours des années à venir, c'est le *pyrocondensat* qui deviendra, probablement, une importante source du styrène. Ce dernier peut en être tiré par rectification extractive utilisant les solvants sélectifs qui rendent plus élevés les coefficients de volatilité relative des composants à ébullition voisine: xylènes isomères. Dans ce cas, la structure de la consommation du benzène peut subir des modifications profondes.

Le styrène est largement employé pour produire polystyrène, caoutchouc synthétique butadiène-styrène, copolymères du styrène avec acrylonitrile, divinylbenzène, N-vinylcarbazole, pour obtenir des polymères échangeurs d'anions.

La production de *phénol* occupe la seconde place dans la consommation du benzène. Jadis, le principal procédé d'obtention du phénol était celui au sulfonate:

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} C_6H_5SO_3H \xrightarrow{0,5Na_2SO_3} C_6H_5SO_3Na + 0,5SO_2 + 0,5H_2O$$

Ensuite, par fusion alcaline du sulfonate de sodium à 300-350 °C on préparait le phénate de sodium et puis le phénol:

$$C_6H_5SO_3Na \xrightarrow[Na_2SO_3]{2NaOH} C_6H_5ONa \xrightarrow[0,5Na_2SO_3]{0,5SO_2+0,5H_2O} C_6H_5OH$$

En outre, on avait utilisé à l'échelle industrielle les procédés au chlore — hydrolyse alcaline du chlorobenzène:

$$C_6H_6 \xrightarrow[HCl]{Cl_2} C_6H_5Cl \xrightarrow{NaOH} C_6H_5OH + NaCl$$

ou le procédé Raschig: chloration oxydante du benzène associée à l'hydrolyse en phase vapeur du chlorobenzène:

$$C_6H_6 + HCl + 0,5O_2 \rightarrow C_6H_5Cl + H_2O$$

$$C_6H_5Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl$$

Aujourd'hui, tous ces différents procédés — au sulfonate ou au chlore — sont pratiquement supplantés par le procédé au cumène, plus économique (v. *Chapitre 13*).

C'est aussi par déshydrogénation du cumène qu'on prépare l'*α-méthylstyrène*, monomère d'un caoutchouc synthétique :

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow[H_2]{} C_6H_5C(CH_3)=CH_2$$

On étudie également les méthodes d'oxydation catalytique directe du benzène en phénol :

$$C_6H_6 \xrightarrow{0{,}5O_2} C_6H_5OH$$

Les inconvénients de cette méthode sont la mauvaise conversion du benzène (5-8 % massiques) et le faible rendement en phénol (environ 25 % massiques). Mais, par introduction d'initiateurs homogènes, on a pu relever la conversion à 20-25 % (massiques) et le rendement en phénol à 50-60 % (massiques).

On connaît un autre procédé d'obtention du phénol à partir du benzène via le cyclohexane. L'oxydation de ce dernier conduit au mélange cyclohexanol-cyclohexanone, et le phénol est préparé par déshydrogénation des produits d'oxydation en présence d'un catalyseur au platine :

$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2,\ Ni;\ 200-230°C} C_6H_{12} \xrightarrow{O_2} \left\{ \begin{array}{l} C_6H_{11}OH \\ C_6H_{10}O \end{array} \right. \xrightarrow[H_2]{Pt;\ 250-425°C} C_6H_5OH$$

Le principal domaine d'application du phénol est la fabrication des résines aldéhyde-phénol et avant tout des oligomères phénol-formol dont on tire mousses plastiques, isolants, poudres à mouler (pour moulage rapide).

La fabrication de phénol est concurrencée, en tant que consommatrice du benzène, par celle de cyclohexane, utilisé pour synthétiser acide adipique, hexaméthylènediamine et caprolactame (v. *Chapitre 13*).

En oxydant le benzène en phase vapeur par l'air en présence de pentoxyde de vanadium sur support inerte, à 400-450 °C et sous pression atmosphérique, on obtient l'*anhydride maléique* (v. *Chapitre 13*). La plus grande partie de ce dernier est consommée par la fabrication de résines polyesters. On l'utilise aussi dans les réactions de synthèse diénique, pour obtenir l'acide fumarique et des additifs d'huiles lubrifiantes.

La nitration du benzène par un mélange d'acides nitrique et sulfurique conduit au *nitrobenzène* qui est réduit selon la réaction découverte par Zinine en 1842 pour fournir de l'*aniline*:

$$C_6H_6 \xrightarrow{HNO_3,\ H_2SO_4} C_6H_5NO_2 \xrightarrow[2H_2O]{3H_2} C_6H_5NH_2$$

Industriellement, l'hydrogénation du nitrobenzène sur catalyseur au cuivre est conduite en phase vapeur.

Un autre procédé industriel d'obtention de l'aniline est l'ammonolyse du phénol, toujours en phase vapeur:

$$C_6H_5OH \xrightarrow{NH_3} C_6H_5NH_2 + H_2O$$

Mais ce dernier procédé ne s'est pas généralisé à cause du coût élevé de la matière première et aussi parce qu'il est difficile de séparer l'aniline et le phénol n'ayant pas réagi qui forment un mélange azéotrope.

Aujourd'hui, l'aniline est surtout consommée pour la fabrication de mousse de polyuréthane et d'accélérateurs de vulcanisation de caoutchouc synthétique. Une quantité relativement faible d'aniline (10-15 % du volume produit total) est utilisée par les industries des colorants, des matériels photographiques et des produits pharmaceutiques.

Parmi les autres applications du benzène mentionnons la fabrication d'*alkylarylsulfonates*: détergents synthétiques. Ces produits, additionnés de quelques autres substances, sont appelés *sulfonols*.

Le benzène est alcoylé par chloroalcanes ou alcènes-1 à 10-16 carbones. L'alkylat obtenu est sulfoné et neutralisé:

$$C_6H_6 \xrightarrow{RCH=CH_2} RCH(CH_3)C_6H_5 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4}$$

$$\rightarrow RCH(CH_3)C_6H_4SO_2OH \xrightarrow[H_2O]{NaOH} RCH(CH_3)C_6H_4SO_2ONa$$

$$C_6H_6 \xrightarrow[HCl]{RCl} RC_6H_5 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} RC_6H_4SO_2OH \xrightarrow[H_2O]{NaOH} RC_6H_4SO_2ONa$$

Auparavant, l'alcoylation du benzène était souvent effectuée à l'aide du tétramètre du propylène:

$$4CH_3CH=CH_2 \rightarrow CH_3CH=CHCH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$$

dont on tirait l'alkylbenzènesulfonate de la structure suivante:

$$\begin{array}{c} \text{C—C—C—C(C)—C} \\ | \\ \text{C—C(C)—C—C(C)—}C_6H_4\text{—}SO_3Na \end{array}$$

Mais, en raison de la mauvaise dégradabilité biochimique des alkylarylsulfonates à chaîne alcoyle fortement ramifiée leur production est interdite dans la plupart des pays. Maintenant, les alkylbenzènesulfonates sont préparés dans la plupart des cas en partant d'alcènes-1 de structure linéaire du type décène-1, les sulfonols correspondants ayant une bonne biodégradabilité et un meilleur pouvoir détergent.

Le *toluène* n'a pas encore trouvé une application aussi large que celle du benzène. On l'utilise dans la synthèse du toluylène-diisocyanate, monomère de base de la fabrication de polyuréthanes:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[2H_2O]{2HNO_3} CH_3C_6H_3(NO_2)_2 \xrightarrow[4H_2O]{6H_2} CH_3C_6H_3(NH_2)_2 \xrightarrow[4HCl]{2COCl_2} CH_3C_6H_3(N{=}C{=}O)_2$$

Il existe un procédé prometteur de préparation du *toluylène-diisocyanate* à partir du dinitro-2,4 toluène, sans passer par la toluylène-diamine. Ce résultat est obtenu par carbonylage du dinitro-2,4 toluène, en phase liquide, en présence d'un catalyseur homogène à base d'un complexe métallique:

$$CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + 6CO \xrightarrow{190\,°C,\ 19{,}6\ MPa} CH_3C_6H_3(NCO)_2 + 4CO_2$$

Il y a des synthèses où le toluène qui est plus accessible peut être utilisé à la place du benzène. L'industrie se sert déjà d'un procédé d'obtention du *caprolactame* en partant du toluène qui inclut oxydation du toluène, hydrogénation de l'acide benzoïque et nitrosation

de l'acide cyclohexanecarboxylique en caprolactame:

$$CH_3 \xrightarrow{O_2} COOH \xrightarrow{H_2} COOH \xrightarrow[H_2SO_4,\ CO_2]{SO_3,\ NOHSO_4} O,\ NH$$

La formation du caprolactame à partir de l'acide cyclohexane-carboxylique par action successive de l'oléum et de l'acide nitrosyl-sulfurique peut être présentée de la façon schématique suivante.

1° Protonation de l'acide cyclohexanecarboxylique et activation par l'anhydride sulfurique:

$$COOH,\ H \xrightarrow[HSO_4^-]{H_2SO_4} \overset{+}{C}(OH)(OH),\ H \xrightarrow[H_2SO_4]{SO_3} \overset{+}{C}O,\ H$$

2° Nitrosation et décarboxylation:

$$\overset{+}{C}O,\ H \xrightarrow[H^+]{\overset{+}{N}O} \overset{+}{C}O,\ NO \xrightarrow[CO_2]{} N^+$$

3° Transposition et hydrolyse:

$$\overset{+}{N} \xrightarrow{HSO_4^-} OSO_3H,\ N \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} O,\ NH$$

L'industrie dispose également d'un procédé de préparation du phénol qui utilise le toluène en tant que produit de départ.

L'oxydation de l'acide benzoïque se fait en phase liquide par de l'air mélangé à de la vapeur d'eau, à 230 °C, en présence de benzoates de cuivre et de magnésium. La rentabilité de ce procédé est supérieure à celles des méthodes au sulfonate, au chlorobenzène et au cyclohexane, mais inférieure à celle du procédé au cumène.

Par analogie avec le procédé au cumène, on peut obtenir les *crésols* isomères en passant par les hydroperoxydes de cymènes (v. *Chapitre 13*). Le *p*-crésol est utilisé pour préparer des agents antioxydants du type ionol (méthyl-4 *tert*-butyl-2,6 phénol). En outre, les crésols servent à préparer herbicides et résines crésol-aldéhyde.

La nitration du toluène par mélanges acides sulfurique + acide nitrique que l'on conduit habituellement en trois étapes donne le *trinitro*-2,4,6 *toluène* qui est un explosif:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{HNO_3,\ H_2SO_4} C_6H_4(NO_2)CH_3 \xrightarrow{HNO_3,\ H_2SO_4}$$

$$\rightarrow C_6H_3(NO_2)_2CH_3 \xrightarrow{HNO_3, H_2SO_4}$$

CH₃ / O₂N / NO₂ / NO₂ (trinitro-2,4,6 toluène)

L'oxydation du toluène conduit au *benzaldéhyde* utilisé dans la synthèse de colorants et en parfumerie. Une autre voie menant au benzaldéhyde est la chloration du toluène sur le méthyle, suivie d'hydrolyse du chlorure de benzal:

$$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CHCl_2 \rightarrow C_6H_5CHO$$

D'importantes quantités de toluène sont employées pour produire le benzène par hydrodésalcoylation thermique ou catalytique (v. *Chapitre 14*). Cette technique est concurrencée par un autre procédé industriel: disproportionnation (ou transalcoylation) du toluène:

$$2C_6H_5CH_3 \rightleftarrows C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$$

Les nouveaux catalyseurs zéolitiques très actifs permettent d'effectuer la disproportionnation en phase liquide dans des conditions relativement douces de température (≈300 °C) et sous 4,4 MPa.

Il existe un certain nombre de procédés prévoyant l'obtention de l'*acide téréphtalique* en partant du toluène. Ainsi, on peut le préparer par disproportionnation des sels d'acide benzoïque:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{O_2} C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_5COOK \rightarrow C_6H_6 + C_6H_4(COOK)_2$$

La réaction de disproportionnation est conduite sous atmosphère de gaz carbonique, à 350-450 °C et une pression de 1-10 MPa, en présence d'un catalyseur à base de cadmium ou de zinc.

Les Japonais ont mis au point un procédé d'obtention de l'acide téréphtalique via l'aldéhyde *p*-toluique:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{CO,\ HF,\ BF_3} CH_3C_6H_4CHO \xrightarrow{O_2} HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOH$$

L'aldéhyde *p*-toluique obtenu selon la réaction de Gattermann-Koch est oxydé par l'air en solution dans l'acide acétique en présence d'un catalyseur au cobalt. L'acide téréphtalique est ensuite transformé en *diméthyltéréphtalate*, ce dernier étant épuré par rectification.

Le toluène est également utilisé comme solvant et comme composant de l'essence à nombre d'octane élevé.

Le principal procédé, selon lequel on prépare l'acide téréphtalique et le diméthyltéréphtalate, largement utilisés dans la fabrication de fibres synthétiques de polyester, consiste à oxyder le *p*-xylène (v. *Chapitre 13*).

Un autre procédé possible, fournissant un acide téréphtalique de bonne qualité et d'un prix de revient peu élevé, est l'ammonolyse oxydante du *p*-xylène suivie d'hydrolyse du dinitrile:

$$CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 \xrightarrow{NH_3,\ O_2} CN\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 \xrightarrow{NH_3,\ O_2} CN\text{-}C_6H_4\text{-}CN \xrightarrow{H_2O} HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOH$$

La transestérification du diméthyltéréphtalate par l'éthylèneglycol et par polycondensation donne le *polytéréphtalate d'éthylène*,

13—0694

dont on prépare le Lavsan (Térylène ou Tergal):

$$CH_3OOC{-}C_6H_4{-}COOCH_3 + 2HOCH_2CH_2OH \longrightarrow HOCH_2CH_2OOC{-}C_6H_4{-}COOCH_2CH_2OH$$

$$n\ HOCH_2CH_2OOC{-}C_6H_4{-}COOCH_2CH_2OH \xrightarrow[(n-1)HOCH_2CH_2OH]{} HOCH_2CH_2\left[{-}OOC{-}C_6H_4{-}COOCH_2CH_2{-}\right]_n OH$$

Au lieu du diméthyltéréphtalate, le polytéréphtalate d'éthylène peut être préparé à partir de l'acide téréphtalique purifié. Les avantages de cette option sont une moindre consommation de l'acide par rapport au diméthyltéréphtalate et l'absence de frais relatifs à la régénération et l'épuration du méthanol. L'emploi de l'acide téréphtalique de bonne pureté donne la possibilité d'obtenir un produit de masse moléculaire plus élevée et une fibre synthétique plus résistante.

L'estérification de l'acide téréphtalique est également possible par l'oxyde d'éthylène (et non par l'éthylèneglycol); alors, parmi les produits de la réaction on ne trouve plus l'eau qu'il fallait évacuer du réacteur:

$$HOOC{-}C_6H_4{-}COOH + 2\ \underset{O}{H_2C{-}CH_2} \longrightarrow HOCH_2CH_2OOC{-}C_6H_4{-}COOCH_2CH_2OH$$

Au Japon, on produit une *résine polyarylate* sur la base de l'acide téréphtalique et de deux dérivés phénoliques: polyesters de formule générale

$$\left[{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}C_6H_4{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}C_6H_4{-}\right]_n$$

Cette résine se distingue par une bonne résistance à la chaleur et au feu.

Le principal domaine d'application de l'*o-xylène* est la fabrication d'*anhydride phtalique*:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_4(CO)_2O + 3H_2O$$

Habituellement, on se sert du procédé d'oxydation par l'air conduit en phase vapeur en présence de V_2O_5 et MoO_3 portés sur silicagel, Al_2O_3 ou TiO_2. Le procédé en phase vapeur présente certains avantages par rapport à celui en phase liquide: notamment, on n'a plus à se soucier de la corrosion et de la séparation du catalyseur. Mais le rendement de l'anhydride phtalique est alors peu élevé ($\approx$ 70 % massiques). L'oxydation en phase liquide rend plus facile le maintien à un niveau constant de la température du procédé, alors que dans l'option à la phase vapeur la température est inégale en différents points du lit de catalyseur. Le rendement en anhydride phtalique est donc sensiblement meilleur lors de l'oxydation en phase liquide.

Il y a encore des installations où l'anhydride phtalique est obtenu par oxydation du naphtalène:

$$C_{10}H_8 \xrightarrow{O_2} C_6H_4(CO)_2O + 2CO_2 + 2H_2O$$

Ce procédé présente un bon rendement (jusqu'à 90 % massiques d'anhydride phtalique), mais il est alors plus difficile de débarrasser le produit des impuretés (naphtoquinone, anhydride maléique, gommes) que lorsqu'on utilise comme produit de départ l'*o*-xylène.

On fait un large emploi de l'anhydride phtalique pour fabriquer résines alkyd et polyester, plastifiants (dioctylphtalate), répulsifs (diméthyl et diéthylphtalates).

Le *m*-xylène qui est le plus abondant dans les fractions xyléniques trouve moins d'applications que les isomères *para* et *ortho*. Son oxydation en phase liquide par l'air en présence d'un catalyseur

renfermant du cobalt et du brome conduit à l'*acide isophtalique*:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_4(COOH)_2$$

Cet acide est appliqué dans la fabrication de résines polyester et alkyd non saturées.

Par ammonolyse oxydante du *m*-xylène on obtient l'isophtalonitrile, puis la *m*-xylylènediamine, dont l'action sur l'acide adipique fournit la fibre synthétique Nilon-6,8. On tire également de la *m*-xylylènediamine le *m-xylylènediisocyanate*, produit de base des polyuréthanes:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow{NH_3,\,O_2} C_6H_4(CN)_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \xrightarrow{COCl_2} C_6H_4(CH_2NCO)_2$$

Le *m*-xylène alcoylé par le propylène donne l'isopropyl-1 diméthyl-2,4 benzène dont on prépare, par analogie avec le procédé au cumène, le *xylénol* utilisé pour produire plastiques, solvants, pesticides, produits pharmaceutiques:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow{CH_3CH=CH_2} CH(CH_3)_2C_6H_3(CH_3)_2 \longrightarrow HOC_6H_3(CH_3)_2$$

L'acide *m*-toluique, semi-produit de la fabrication du répulsif N, N-diéthyl *m*-toluamide, résulte de l'oxydation du *m*-xylène en phase

liquide :

$$CH_3\text{–}C_6H_4\text{–}CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3\text{–}C_6H_4\text{–}COOH \longrightarrow CH_3\text{–}C_6H_4\text{–}C(=O)N(C_2H_5)_2$$

La condensation du *m*-xylène avec le formaldéhyde permet d'obtenir les résines xylène-formol, très résistantes à l'humidité, aux alcalis et aux acides. On en aditionne les revêtements en caoutchouc synthétique pour améliorer leurs pouvoir adhésif, pouvoir isolant et élasticité.

La chlorométhylation des xylènes suivie d'hydrolyse des dérivés chlorométhylés et puis d'oxydation conduit à l'*acide pyromellique* et au *dianhydride pyromellique* :

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow[2H_2O]{2HCHO,\,2HCl} C_6H_2(CH_3)_2(CH_2Cl)_2 \xrightarrow[2HCl]{2H_2O}$$

$$\longrightarrow C_6H_2(CH_3)_2(CH_2OH)_2 \xrightarrow[4H_2O]{5O_2} C_6H_2(COOH)_4 \xrightarrow[2H_2O]{}$$

$$\longrightarrow C_6H_2(C_2O_3)_2$$

Le *p*-xylène peut donner du *bis*-(méthylamino)-1,4 cyclohexane dont on part pour synthétiser des polyamides qui fondent plus haut que les polymères tirés de l'hexaméthylènediamine.

A partir de l'acide téréphtalique et du butanediol-1,4 on produit le *polytétraméthylènetéréphtalate* qui peut concurrencer le Nylon et les résines acétal en qualité de plastique de construction. Le polytétraméthylènetéréphtalate est plus aisément transformé et possède une résistance thermique plus élevée que le polyéthylènetéréphtalate.

Un usage industriel de plus en plus important est fait des polyméthylbenzènes, avant tout du *pseudocumène*, de *mésitylène* et du *durène*. Ainsi, on obtient par oxydation du pseudocumène l'*anhydride trimellique* dont on tire polyesters, catalyseurs de durcissement

des résines époxy, composants de peintures:

$$\xrightarrow{O_2}$$

Le gros de la consommation de l'acide trimellique revient à la fabrication de plastifiants de trimellate. Ce sont des esters (triisooctylique, trioctylique) résistants à la chaleur et peu volatils qui assurent la flexibilité des produits plastifiés à basses températures.

En partant de l'anhydride trimellique et de diamines aromatiques, tel le diamino-4,4' diphénylméthane, on prépare les résines polyamide-imide:

Une autre application de l'anhydride trimellique est la production de résines polyester-imide. L'interaction entre l'anhydride trimellique, l'hydroquinol et l'éther diamino-4,4' diphénylique conduit au polymère de cette structure:

La nitration du pseudocumène suivie de la réduction sert à préparer la *pseudocumidine*, produit de départ de la synthèse de colorants et de la vitamine E:

$$\xrightarrow{HNO_3,\,H_2SO_4} \quad \xrightarrow{H_2}$$

Selon un schéma analogue on tire du mésitylène la *mésidine* (triméthyl-2,4,6 aniline), également utilisée pour préparer des colorants. On espère pouvoir fabriquer, en partant du mésitylène, un antioxydant non colorant pour plastiques, résines, caoutchoucs et cires. Oxydé, le mésitylène donne l'*acide trimésique* qui sert de base à la fabrication de polymères très résistants à la chaleur.

L'oxydation du durène en phase liquide par l'acide nitrique ou en phase vapeur par l'air, en présence d'un catalyseur au vanadium, fournit du *dianhydride pyromellique*:

H_3C CH_3 $\xrightarrow{O_2, V_2O_5}$ O O O O O O

H_3C CH_3

Le durène étant peu abondant dans les fractions aromatiques en C_{10}, on a mis au point des procédés d'obtention du dianhydride pyromellique à partir des xylènes (v. plus haut), ainsi qu'à partir du pseudocumène :

CH_3 CH_3 $\xrightarrow{CH_3CH=CH_2}$ CH_3 CH_3 $(CH_3)_2HC$ CH_3 → O O O O O O

CH_3

Le dianhydride pyromellique est un des plus importants monomères servant à fabriquer des résines thermostables (polyimides, polybenzimidazols, polyimidazopyrrolones). Ainsi, en agissant par le dianhydride pyromellique sur l'éther diamino-4,4′ diphénylique, on obtient le polymère

[O O —N N— —O— O O]$_n$

utilisable de façon permanente à des températures allant jusqu'à 260 °C et qui résiste même si l'on le porte de temps en temps à 480 °C.

La nitration du durène conduit au *nitro-3 durène* et au *dinitro-3,6 durène*. Ces deux produits sont facilement réduits en dérivés aminés employés dans la synthèse des colorants.

Le *naphtalène*, tiré essentiellement du goudron de houille, est aussi d'un large usage dans le cadre de la synthèse organique de base. Sa production à partir du pétrole n'est pas rentable, car les fractions pétrolières en renferment bien peu. Pourtant, on utilise déjà industriellement des procédés qui prévoient l'obtention du naphtalène par hydrodésalcoylation des alcoylnaphtalènes contenus dans les fractions lourdes des reformats catalytiques et dans les gas-oils de craquage catalytique. On peut utiliser dans ce but les installations d'hydrodésalcoylation du toluène. Il est plus facile d'obtenir du naphtalène « pétrochimique » de pureté requise pour les synthèses ultérieures en présence de catalyseurs qu'assurer une telle pureté du naphtalène « de cokéfaction ».

On utilise le naphtalène pour produire anhydride phtalique, insecticides, naphtols-1 et -2. Ces derniers sont préparés par fusion alcaline des acides naphtalènesulfoniques-1 et -2. Le naphtol-2, chauffé avec une solution aqueuse de sulfite ou de bisulfite d'ammonium, se transforme en naphtylamine-2:

$$C_{10}H_7OH \xrightarrow{(NH_4)_2SO_3,\ NH_3} C_{10}H_7NH_2$$

Les acides naphtol et aminosulfoniques servent à obtenir des colorants azoïques.

L'alcoylation du naphtalène par chloroalcanes conduit aux « paraflow », abaisseurs de point de congélation des huiles lubrifiantes:

$$C_{10}H_8 + 2C_{25}H_{51}Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_{10}H_6(C_{25}H_{51})_2 + 2HCl$$

Par oxydation des naphtalènes dialcoylés-2,6 on synthétise l'acide naphtalènedicarboxylique-2,6 utilisé dans la fabrication de fibres polymères.

Les alcoylnaphtalènes agissent sur le formaldéhyde en présence de catalyseurs acides (acide formique par exemple) donnant des résines thermoplastiques.

Références

Достижения и тенденции развития нефтехимической промышленности за рубежом (Progrès et tendances de l'industrie pétrochimique à l'étranger). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974.

Окерблум И. Э. Инженер-нефтяник. 1972, 1, 83 ; 1972, 2, 102 ; 1972, 4, 102.

Соколов В. З., Харламкович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов (Fabrication et utilisation des hydrocarbures aromatiques). М., Химия, 1980.

Сулимов А. Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья (Fabrication des hydrocarbures aromatiques à partir de pétrole). М., Химия, 1975.

CHAPITRE 9

HYDROCARBURES NON SATURÉS FORMÉS LORS DES TRANSFORMATIONS DU PÉTROLE

9.1. Généralités

Les *composés non saturés* (*alcènes* ou *oléfines*, *di*, *tri* et *polyènes*, *alcynes*) sont absents dans le pétrole brut et le gaz naturel. Ils se forment dans les procédés de traitement du pétrole. Ces substances sont de très importants produits de départ de la synthèse pétrochimique et organique de base.

Il y a deux groupes de procédés fournissant les composés non saturés : procédés où ils sont produits secondaires et procédés spéciaux qui prévoient leur rendement maximal. Le premier groupe est constitué par le craquage thermique et catalytique, le reformage et la cokéfaction des résidus pétroliers, dont la destination principale est la fabrication de combustibles et du coke de pétrole. Le second groupe comprend pyrolyse, polymérisation des alcènes bas-moléculaires, déshydrogénation des alcanes et synthèse d'alcènes supérieurs en présence de catalyseurs organométalliques.

Le gaz issu du craquage thermique en phase liquide (470-520 °C, 2-5 MPa) renferme quelque 20 % (volumiques) de composés non sa-

Tableau 9.1

Composition des gaz des traitements thermiques et thermocatalytiques du pétrole brut, % volumiques

Composants	Craquage thermique	Cokéfaction	Pyrolyse	Craquage catalytique
H_2	0,4	1-2	10	1,0-1,5
Alcanes				
CH_4	16-20	20-30	40-45	8-12
C_2H_6	19-20	15-20	6-10	8-10
C_3H_8	25-28	5-10	1-2	10-15
iso-C_4H_{10}	5-7	3-5	1-2	20-25
C_4H_{10}	9-10	10-15	1-2	8-12
Alcènes				
C_2H_4	2-3	10-15	20-30	2-3
C_3H_6	9-10	20-25	12-15	10-15
C_4H_8	9-10	10-15	1-2	15-20
C_4H_6	1-5		3-10	

turés; celui du craquage thermique en phase vapeur (530-600 °C, 0,1-,5 MPa) et celui de la pyrolyse (670-900 °C, 0,1 MPa) en contiennent entre 30 et 50 % (volumiques). Comme le montrent les données du *Tableau 9.1*, les alcènes des procédés thermiques sont surtout représentés par l'éthylène et le propylène. On y trouve aussi les butylènes et le butadiène. Les composants principaux du gaz de craquage catalytique sont le propylène et les butylènes. Les alcanes issus du procédé thermocatalytique ont une teneur élevée en isobutane.

Des hydrocarbures non saturés se trouvent également dans les produits liquides des traitements thermiques et catalytiques du pétrole. Ainsi, l'essence obtenue par le craquage thermique en phase liquide renferme 30-35 % (massiques) de composés non saturés, l'essence de craquage en phase vapeur 40-45 %, l'essence de craquage catalytique environ 10 % (massiques).

9.2. Propriétés des hydrocarbures non saturés

Les alcènes inférieurs (C_1-C_4) sont des gaz dans les conditions ordinaires. Les alcènes en C_5-C_{17} sont liquides; les alcènes de masse moléculaire plus élevée, solides.

Quelques caractéristiques des alcènes inférieurs sont données dans le *Tableau 9.2*. Les données relatives à la température critique mon-

Tableau 9.2

Propriétés des alcènes inférieurs

Hydrocarbures	t_{cr}, °C	$t_{éb}$, °C	p_{cr}, MPa	Concentrations explosives limites dans l'air, % volumiques
Ethylène	9,9	—103,7	5,05	3,0-31
Propylène	91,8	—47,7	4,56	2,2-10,3
Butène-1	146,2	—6,3	3,97	1,6-9,4
cis-Butène-2	157,0	3,7	4,10	1,6-9,4
trans-Butène-2		0,9		1,6-9,4
Isobutène	144,7	—7,0	3,95	1,8-9,6

trent que l'éthylène n'est liquéfié qu'à basse température et sous pression élevée, les autres alcènes pouvant se liquéfier sous pression déjà lors d'un refroidissement par eau.

Dans les procédés industriels de traitement de pétrole, les alcènes obtenus sont mélangés à des alcanes. Les propriétés de ces deux groupes de composés sont sensiblement différentes, ce qui est utilisé pour les séparer et isoler les composés individuels.

Les alcènes-1 de structure normale bouillent et fondent plus bas que les alcanes correspondants, mais leurs densités et indices de réfraction sont plus élevés: cela est illustré par la comparaison du pentane et du pentène-1 (*Tableau 9.3*).

Tableau 9.3

Propriétés physiques de quelques alcènes de structure différente

Hydrocarbures	ρ, kg/m³	F, °C	Eb, °C
Pentane	626.0	—129	36
Pentène-1	641,0	—165	30
Diméthyl-2,3 butène-2	708.8	—75	73
Hexène-1	674.0	—140	63

Les points de fusion et d'ébullition, ainsi que la densité des alcènes ramifiés de structure symétrique sont plus élevés que les caractéristiques correspondantes des autres isomères (v. *Tableau 9.3*).

Les alcènes *cis* bouillent plus haut que les isomères *trans*.

Séparation des alcènes

Les alcènes inférieurs obtenus ordinairement par pyrolyse des fractions pétrolières présentent le plus grand intérêt pratique.

La séparation des produits de la pyrolyse comporte les étapes principales suivantes.

1° Compression du gaz de pyrolyse avec séparation d'hydrocarbures en C_5 et plus. En comprimant le gaz jusqu'à 3,5-4 MPa dans les compresseurs à étages multiples et en effectuant une séparation entre étages, on sépare les gaz de pyrolyse de la masse principale des hydrocarbures supérieurs condensables et de l'eau.

2° Elimination de H_2S, CO_2 et des composés organiques sulfurés du gaz de pyrolyse. Le sulfure hydrogène est absorbé par l'éthanolamine en solution aqueuse avec formation de sels:

$$2HOCH_2CH_2NH_2 + H_2S \underset{100\text{-}110\ °C}{\overset{20\text{-}40\ °C}{\rightleftarrows}} (HOCH_2CH_2NH_3)_2S$$

Lorsque la matière de départ de la pyrolyse contient moins de 0,1 % (massiques) de soufre, on peut se limiter, pour débarrasser le gaz de H_2S et de CO_2, au lavage à une solution aqueuse d'alcali. Dans ce cas, l'oxysulfure de carbone est également éliminé en partie:

$$2NaOH + COS \rightarrow NaHCO_3 + NaHS$$

3° Dessèchement des gaz de pyrolyse, l'eau étant absorbée par le diéthylèneglycol et les zéolites NaA.

4° Elimination de l'acétylène et de ses dérivés par hydrogénation sélective en présence d'un catalyseur au palladium ou au nickel-cobalt-chrome. Souvent, on procède à cette opération après séparation préalable des fractions éthane-éthylène et propane-propylène. L'acétylène et le méthylacétylène peuvent également être absorbés par solvants sélectifs.

5° Dégagement des fractions en C_2, C_3, C_4 et obtention d'alcènes concentrés. La séparation des gaz de pyrolyse en fractions hydrocarbonées étroites et l'isolement d'alcènes concentrés à partir de ces fractions se fait par rectification. Les conditions approximatives de la séparation de gaz et les valeurs moyennes des coefficients de volatilité relative α_{moyen} des couples déterminants de composants sont présentées dans le *Tableau 9.4.*

Tableau 9.4

Valeurs moyennes des coefficients de volatilité relative des couples déterminants de composants

Composants déterminants		p, MPa	t, °C		α_{moyen}
léger	lourd		dans le condenseur	dans le bouilleur	
CH_4	C_2H_4	3,43	—92,8	—7,8	5,3
C_2H_4	C_2H_6	2,06	—27,8	—5,6	1,48
C_2H_6	C_3H_8	2,06	—5,6	55,6	3,0
C_3H_6	C_3H_8	1,54	37,8	43,3	1,15
C_3H_8	*iso*-C_4H_{10}	1,37	37,8	82,2	2,06
C_4H_{10}	*iso*-C_5H_{12}	0,36	37,8	71,1	2,20

Dans les installations modernes, l'hydrogène et le méthane sont séparés du gaz de pyrolyse épuré par rectification à basse température sous pression. Le coefficient de volatilité relative du couple déterminant méthane-éthylène est assez élevé (v. *Tableau 9.4*), c'est pourquoi la colonne à méthane est munie de ≈30 plateaux. La dééthanisation — séparation de la fraction éthane-éthylène (couple déterminant : éthane et propylène) — est effectuée, également sans difficulté, dans les colonnes à ≈40 plateaux.

Isoler l'éthylène de la fraction éthane-éthylène est une tâche moins facile. La rectification se fait dans les colonnes à 110-120 plateaux avec un taux de reflux égal à 4,5-5,5. Des colonnes encore plus efficaces contenant jusqu'à 200 plateaux avec un taux de reflux de ≈10 sont nécessaires pour isoler le propylène pur.

Il a été proposé quelques autres méthodes d'isolement du propylène : rectification extractive, adsorption sur silicagels et alumogels, chimisorption par solutions de sels cuivreux dans solvants polaires. Une autre possibilité est fournie par l'épuration microbiologique du

propylène : on fait passer la fraction propane-propylène mélangée à de l'air à travers une liqueur microbiologique. Le propane sert de milieu de culture aux microorganismes qui accroissent ainsi leur biomasse, alors que le propylène en sort épuré. Mais ces méthodes d'isolement du propylène n'ont pas reçu de développement industriel. La rectification reste pour le moment le procédé le plus rentable.

On n'arrive pas à séparer la fraction C_4 en hydrocarbures individuels à l'aide de la rectification ordinaire : les points d'ébullition des composants sont voisins, et il se forme des azéotropes. Pour isoler les butylènes des produits de la déshydrogénation du butane, on applique la rectification extractive par solvants polaires : acétonitrile, diméthylformamide, diméthylacétamide, *N*-méthylpyrrolidone. Aujourd'hui, ces solvants sont utilisés dans la plupart des installations étrangères et soviétiques où ils ont remplacé le furfurol et l'acétone, solvants moins sélectifs.

Les méthodes d'isolement de l'isobutène de la fraction C_4 partent de sa réactivité plus élevée que celle des butènes normaux (elle est due à l'hyperconjugaison des six liaisons C—H avec la double liaison). Ainsi, l'absorption de l'isobutène par l'acide sulfurique à 60 % est 150-200 fois plus rapide que celle des butènes-2 et environ 300 fois plus rapide que l'absorption du butène-1.

Le procédé modifié utilisant H_2SO_4 à 40-45 % possède une meilleure sélectivité et donne moins de polymères. Ici l'isobutène est hydraté en alcool *tert*-butylique qui est isolé par rectification et déshydraté :

$$(CH_3)_2C=CH_2+H_2O \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftarrows}} (CH_3)_3COH$$

Un autre procédé industriel part de l'interaction de l'isobutène avec l'acide chlorhydrique en présence de chlorures métalliques :

$$(CH_3)_2C=CH_2+HCl \xrightarrow{SnCl_2} (CH_3)_3CCl$$

On obtient ainsi un mélange de chlorure de *tert*-butyle et d'alcool *tert*-butylique que l'on sépare et dont on tire, en le portant à 85-120 °C, de l'isobutène pur.

Le meilleur rendement est présenté par l'adsorption des butènes sur les zéolites. Le procédé permet d'obtenir un butène pur à 99,9 % avec une conversion supérieure à 99 % (volumiques).

Propriétés chimiques des alcènes

Les alcènes sont des composés bien réactifs. Nous invoquerons ici leurs réactions les plus importantes.

Addition d'hydrogène :

$$RCH=CH_2+H_2 \rightleftarrows RCH_2CH_3$$

L'hydrogène se fixe sur les alcènes à la température ordinaire en présence de platine pulvérisé ou de palladium. C'est une réaction d'intérêt analytique. Les arènes ne sont pas hydrogénés dans ces conditions, et on peut donc déterminer ainsi la teneur en alcènes, d'une essence de craquage par exemple.

Les réactions des alcènes sur l'acétate de mercure (II) et le chlorure de soufre (I) ont aussi une valeur analytique.

Addition de l'acétate mercurique:

$$>C=C< + Hg(OOCCH_3)_2 + CH_3OH \rightarrow >C(OCH_3)-C(HgOOCCH_3)< + CH_3COOH$$

La méthode permet de séparer les alcènes d'autres hydrocarbures et de les isoler à l'état pur.

Addition du chlorure de soufre (I):

$$S=SCl_2 + 2CH_2=CH_2 \rightarrow S=S(CH_2CH_2Cl)_2$$

Cette réaction permet également un isolement quantitatif des alcènes à partir de produits pétroliers.

L'*oxydation* et l'*ozonation* des alcènes offrent la possibilité de déterminer la position de la double liaison de l'oléfine suivant la nature des produits de la réaction:

$$CH_3CH=CHCH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3COOH + HOOCCH_2CH_3$$

$$CH_3CH=CHCH_2CH_3 \xrightarrow{[O_3]} CH_3CH\underset{O}{\overset{O-O}{\diagup\diagdown}}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{[H]}$$

$$\rightarrow CH_3CHO + OHCCH_2CH_3$$

De plus, ces réactions ont un intérêt pratique, donnant l'oxyde d'éthylène, l'acétaldéhyde et l'acroléine:

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{Ag} CH_2-CH_2 \text{ (pont O)}$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{PdCl_2} CH_3CHO$$

$$CH_2=CHCH_3 \rightarrow CH_2=CHCHO$$

L'oxydation du mélange propylène-ammoniac (*ammonolyse oxydante*) conduit à l'acrylonitrile, important monomère de la synthèse du caoutchouc et des fibres chimiques:

$$CH_2{=}CHCH_3 + NH_3 + 1{,}5O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCN + 3H_2O$$

Parmi les autres procédés industriels de transformation des alcènes mentionnons polymérisation, déshydrogénation, chloration et hydrochloruration, hydratation, alcoylation, procédé oxo.

La *polymérisation basse* des alcènes en oligomètres (dimères, trimères, tétramères) sert à produire des alcènes en C_6-C_{15} et un constituant d'essence à nombre d'octane élevé:

$$4C_3H_6 \xrightarrow{H_3PO_4} C_{12}H_{24}$$

Leur *polymérisation haute* fournit des matières précieuses: polyéthylène, polypropylène et polyisobutylène:

$$nC_2H_4 \xrightarrow{AlR_3 \cdot TiCl_4} [-CH_2-CH_2-]_n$$

$$nC_3H_6 \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

$$n\ iso\text{-}C_4H_8 \rightarrow \left[-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2\right]_n$$

La *déshydrogénation* du butylène et des isoamylènes donne le butadiène-1,3 et l'isoprène, monomères de base de la synthèse du caoutchouc:

$$CH_2{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow[H_2]{} CH_2{=}CHCH{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CHCH(CH_3)_2 \xrightarrow[H_2]{} CH_2{=}CHC(CH_3){=}CH_2$$

La *chloruration* et l'*hydrochloruration* de l'éthylène et du propylène sont d'importants procédés d'obtention de certains solvants et intermédiaires:

$$CH_2{=}CH_2 \begin{cases} \xrightarrow{Cl_2} CH_2ClCH_2Cl \\ \xrightarrow[HCl]{Cl_2,\ H_2O} CH_2ClCH_2OH \\ \xrightarrow{HCl} CH_3CH_2Cl \end{cases} \rightarrow CH_2{=}CHCl$$

L'*hydratation* des alcènes en présence de catalyseurs acides donne des alcools:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH$$

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(OH)CH_3$$

L'*alcoylation* par alcènes des alcanes ramifiés fournit du combustible moteur à nombre d'octane élevé :

$$C_4H_8 + (CH_3)_3CH \xrightarrow{H_2SO_4} iso\text{-}C_8H_{18}$$

L'alcoylation par alcènes des arènes monocycliques conduit à des alkylbenzènes :

$$C_nH_{2n} + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_nH_{2n+1}C_6H_5$$

Les alkylbenzènes sont une précieuse matière première de la synthèse organique de base.

L'addition de l'acide sulfurique sur les alcènes supérieurs (*sulfatation*) donne des esters acides (alcoylsulfates employés dans la fabrication de détergents) :

$$CH_3(CH_2)_nCH{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3(CH_2)_n\underset{}{\overset{OSO_2OH}{\overset{|}{C}}}HCH_3$$

La réaction d'interaction des alcènes avec l'oxyde de carbone et l'hydrogène en présence d'un catalyseur au cobalt (*procédé oxo*) a une grande importance pour la production d'aldéhydes :

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CHO$$

Les aldéhydes sont ensuite réduits pour donner les alcools primaires correspondants.

Propriétés chimiques des alcadiènes

Les produits du craquage en phase vapeur et ceux de la pyrolyse renferment entre 5 et 10 % (massiques) de dialcadiènes. C'est principalement les alcadiènes à liaisons conjuguées : butadiène-1,3, pentadiène-1,3 (pipérylène), cyclopentadiène.

Le plus important trait des composés à liaisons conjuguées est leur réactivité plus élevée que celle des composés à doubles liaisons isolées. Deux doubles liaisons conjuguées se comportent, dans certains cas, comme un système non saturé unique. Ainsi, l'addition sur les liaisons conjuguées a lieu, dans la plupart des cas, dans les positions terminales 1,4, alors qu'en positions 2,3 apparaît une nouvelle double liaison :

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} H_2CClCH{=}CHCH_2Cl$$

Seule une faible partie du butadiène réagit semblablement aux alcènes :

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} H_2CClCHClCH{=}CH_2$$

La réaction se déroule en deux stades avec formation intermédiaire de l'ion allyle :

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow[Cl^-]{Cl_2}$$

$$\xrightarrow[Cl^-]{Cl_2} \overset{+}{\overbrace{CH_2 \cdots\cdots CH \cdots\cdots CH}}CH_2Cl \xrightarrow{+Cl^-} \begin{cases} \rightarrow H_2CClCH{=}CH{-}CH_2Cl \\ \rightarrow H_2C{=}CHCHClCH_2Cl \end{cases}$$

La *synthèse diénique* (*réaction de Diels-Alder*) est la réaction spécifique des alcadiènes à liaisons conjuguées. On pense que c'est par cette réaction que les arènes se forment lors du traitement thermique des alcanes :

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow \text{(cyclohexène)} \xrightarrow{-2H_2} \text{(benzène)}$$

La détermination quantitative des alcadiènes dans les produits pétroliers se fait à l'aide de la *condensation* des diènes sur l'anhydride maléique :

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + \text{(anhydride maléique)} \rightarrow \text{(anhydride tétrahydrophtalique)}$$

Un trait particulier très important des diènes à liaisons conjuguées est leur *polymérisation* extrêmement aisée. Certains diènes forment par polymérisation des chaînes très longues :

$$nCH_2{=}CHCH{=}CH_2 \rightarrow [-CH_2CH{=}CHCH_2-]_n$$

C'est sur la base de réactions de ce type que l'on prépare le caoutchouc synthétique. Deux alcadiènes présentent un intérêt industriel particulier : le butadiène-1.3 et son homologue, le méthyl-2 butadiène-1.3 (isoprène).

Isolement et identification des alcadiènes

L'isolement du *butadiène* et de l'*isoprène* de pureté requise pour la polymérisation n'est pas possible par rectification, car les hydrocarbures en C_4 et C_5 contenus dans les produits de traitement thermique ont des points d'ébullition voisins et forment des azéotropes.

Autrefois, on faisait un large usage de la *chimisorption* du butadiène qui utilisait l'aptitude des alcènes à former des composés de coordination avec les sels des métaux de valence variable. L'industrie a utilisé les solutions ammoniacales d'acétate cuivreux.

Le butadiène est absorbé en déplaçant les molécules d'ammoniac de la sphère de coordination de l'atome central:

$$\left[\begin{matrix} H_3N \\ H_3N \end{matrix} Cu \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} CCH_3\right] + 2C_4H_6 \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} C_4H_6 \\ C_4H_6 \end{matrix} Cu \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} CCH_3\right] + 2NH_3$$

La solubilité des hydrocarbures dans une solution ammoniacale d'acétate cuivreux va diminuant dans l'ordre suivant: butadiène-1,3 > > butène-1 > *cis*-butène-2 > méthyl-2 propène > *trans*-butène-2. La solubilité du butadiène-1,3 qui est un donneur d'électrons plus fort que les monoalcènes, est environ 10 fois plus élevée que celle du butène-1.

La chimisorption est conduite à ≈ -10 °C et la désorption du butadiène à partir de l'agent d'extraction à 80-90 °C.

L'isolement du butadiène par *rectification extractive* est un procédé beaucoup plus économique. Les solvants sélectifs utilisés (acétonitrile, diméthylformamide, diméthylacétamide, *N*-méthylpyrrolidone) font croître de façon considérable les coefficients de volatilité relative des hydrocarbures saturés et des monoalcènes vis-à-vis du butadiène-1,3 (*Tableau 9.5*). En présence de ces solvants, les alcynes sont encore moins volatils que le butadiène-1,3.

Tableau 9.5

Valeurs des coefficients de volatilité relative (α) des hydrocarbures en C_4 à 50 °C (concentration des solvants: 70 % massiques)

Hydrocarbures	α en l'absence de solvants	α en présence de solvants			
		acétonitrile	diméthylformamide	diméthylacétamide	*N*-méthylpyrrolidone
Butane	0,85	2,42	2,44	2,02	2,32
Butène-1	1,03	1,72	1,82	1,68	1,83
trans-Butène-2	0,83	1,42	1,48	1,37	1,45
cis-Butène-2	0,764	1,30	1,30	1,24	1,30
Butadiène-1,3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Butyne-1	0,67	0,50	0,47	0,50	0,49
Butyne-2	0,578	0,33	0,33	0,34	0,35
Buténype	0,72	0,43	0,30	0,32	0,31

On obtient le meilleur résultat en isolant le butadiène-1,3 par une *rectification extractive à deux étapes*: le distillat de la première étape renferme des monoalcènes, alors que dans la colonne de la se-

conde étape le produit de tête est le butadiène-1,3 et le résidu de distillation est constitué d'alcynes.

La rectification extractive sert également à dégager des produits de déshydrogénation de l'isopentane et de la fraction pyrolytique C_5. Le plus souvent, on utilise comme agent de séparation le diméthylformamide ou la *N*-méthylpyrrolidone.

L'isoprène isolé est soumis à une épuration supplémentaire, car la polymérisation stéréorégulière exige un produit rigoureusement pur. La teneur admissible en impuretés est de 10 à 20 fois inférieure à celle du butadiène servant à préparer le caoutchouc de butadiène stéréorégulier. Cyclopentadiène, α-alcynes, composés carbonylés, sulfurés et azotés sont de très forts poisons catalytiques lors de la polymérisation de l'isoprène: leurs pourcentages admissibles ne dépassent pas quelques dix-millièmes.

L'épuration initiale de l'isoprène — élimination des impuretés à points d'ébullition relativement élevés (pipérylènes et la majeure partie du cyclopentadiène) — se fait par rectification. Ensuite on procède à une élimination fine du cyclopentadiène utilisant la réaction de Thiele:

$$C_5H_6 + O{=}C(R')(R'') \xrightarrow{RONa} C_5H_4{=}C(R')(R'') + H_2O$$

L'interaction du cyclopentadiène avec les composés carbonylés (cyclopentanone, acétone, benzaldéhyde, acétophénone, méthyléthylcétone) engendre des fulvènes relativement haut-bouillants qu'il est facile de séparer de l'isoprène par rectification.

Les dérivés oxygénés sont éliminés par lavage à l'eau.

Pour débarrasser l'isoprène des α-alcynes, on a recours à l'*hydrogénation catalytique*. Lorsque l'hydrogénation est effectuée avec le catalyseur au nickel sur kieselguhr, les alcynes se disposent dans l'ordre suivant d'après leur taux de conversion : pentyne-1 > méthyl-2 butène-1 yne-3 > méthyl-3 butyne-1 > diméthyl-3,3 butyne-1 > > butyne-2 > pentyne-2.

Les étapes finales de l'épuration de l'isoprène — dessèchement azéotropique et élimination des impuretés bas-bouillantes (surtout du butyne-2) et haut-bouillantes — sont effectuées par rectification.

C'est la *chromatographie gaz-liquide* qui est principalement utilisée pour l'identification des hydrocarbures et l'analyse des fractions en C_4 et C_5. Une bonne séparation est réalisée si l'on emploie comme phase stationnaire l'éthylèneglycoldibutyrate. Dans ce cas, ne restent inséparés que le butène-1 et l'isobutène. De plus, le *cis*-butène-2 et le butadiène-1,3 ne sont pas complètement séparés de l'isopentane. Afin de séparer le butène-1 et l'isobutène, on peut utiliser comme

phase stationnaire le tripoli de la carrière de Zikéevo (U.R.S.S.) modifié par la soude caoustique et l'huile de vaseline.

Pour déterminer les alcynes dans les alcadiènes, des phases très sélectives sont appliquées, tel le β,β'-oxydipropionitrile. Si l'on veut analyser les traces d'alcynes dans l'isoprène, on peut procéder à une concentration préalable des impuretés à l'aide de la chromatographie gaz-liquide préparative.

Les faibles quantités de cyclopentadiène dans l'isoprène sont déterminées par des méthodes chimiques avec utilisation de la *photocolorimétrie.*

Ainsi, l'interaction du cyclopentadiène avec le dinitro-1,4 benzène en milieu de diméthylformamide et en présence d'alcali conduit à la formation d'un dianion de coloration jaune verdâtre ou bleue (suivant la teneur en cyclopentadiène):

NO₂ ... $\xrightarrow{2OH^-}$ ... N—O⁻ ... $+ 2H_2O$

On peut utiliser dans le même but la réaction de Thiele qui donne un fulvène de couleur jaune:

$+ OCH—C_6H_4—N(CH_3)_2 \xrightarrow{OH^-}$ $=CH—C_6H_4—N(CH_3)_2 + H_2O$

En appliquant ensuite une analyse colorimétrique, on détermine les concentrations de cyclopentadiène allant jusqu'à $2 \cdot 10^{-5}$ % avec une erreur relative de 20 %.

Propriétés de l'acétylène

Dans les conditions ordinaires, l'acétylène est un gaz, condensable à —83,8 °C sous 0.1 MPa. Sa température critique est égale à 35,5 °C, sa pression critique à 6,2 MPa. Ainsi que les autres hydrocarbures gazeux, l'acétylène forme avec l'air et l'oxygène les *mélanges explosifs*, les limites de la concentration dangereuse étant très étendues — rapport volumétrique air: C_2H_2 entre 1 : 2,0 et 1 : 81. Cette explosibilité de l'acétylène est encore aggravée par son aptitude à former, avec certains métaux (Cu, Ag), des composés explosifs (acétylures), CuC≡≡CCu par exemple.

Une autre propriété industriellement importante de l'acétylène est sa *bonne solubilité* dans l'eau et les substances organiques: on peut s'en servir en préparant, conservant et surtout en dégageant l'acétylène de mélanges gazeux dilués.

Grâce à leur réactivité élevée, les alcynes participent à beaucoup de réactions chimiques: polymérisation, addition, condensation, etc.

La *polymérisation* de l'acétylène peut se dérouler différemment suivant les conditions. En le faisant passer à travers une solution de $CuCl$ et NH_4Cl dans l'acide chlorhydrique à 80 °C, on obtient du *vinylacétylène*:

$$2CH{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}CHC{\equiv}CH$$

Cette réaction est d'une grande importance pratique. Le vinylacétylène, en fixant aisément HCl, devient *chloroprène* (monomère du caoutchouc synthétique):

$$CH_2{=}CHC{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCCl{=}CH_2$$

Il est possible de polymériser l'acétylène en composés cycliques (benzène, cyclooctatétraène):

$$nCH{\equiv}CH \xrightarrow{t} \text{(benzène)}$$
$$nCH{\equiv}CH \xrightarrow{Cu} \text{(cyclooctatétraène)}$$

L'*addition* d'halogènes à l'acétylène est utilisée pour synthétiser une série de solvants:

$$CH{\equiv}CH + 2Cl_2 \rightarrow Cl_2CHCHCl_2$$

L'*hydrochloruration* de l'acétylène sert à la préparation industrielle du *chlorure de vinyle* monomère dont on tire des plastiques:

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2{=}CHCl$$

L'*hydratation* de l'acétylène mène à l'*acétaldéhyde.* La réaction se déroule sous l'effet catalytique de sels de mercure (cette réaction fut découverte par Koutchérov et porte son nom):

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3CHO$$

L'acétaldéhyde est le produit de départ de la fabrication d'acide acétique, de ses esters et d'autres produits intéressants.

La *vinylation* — addition sur l'acétylène de composés à hydrogène mobile — sert à obtenir *éthers vinyliques*, *acétate de vinyle* et *acrylo-*

nitrile:

$$CH\equiv CH - \begin{cases} \xrightarrow{ROH} CH_2{=}CHOR \\ \xrightarrow{CH_3COOH} CH_2{=}CHOCOCH_3 \\ \xrightarrow{HCN} CH_2{=}CHCN \end{cases}$$

Le groupe vinyle rend les produits de la réaction aptes à se polymériser: on les utilise donc comme monomères pour fabriquer des masses plastiques. Les plus importants dans ce cas sont les éthers vinyliques $CH_2{=}CHOR$, l'acétate de vinyle $CH_2{=}CHOCOCH_3$, le nitrile acrylique $CH_2{=}CHCN$.

La *condensation* avec des composés carbonylés conduit à la formation d'alcools alcyniques et de glycols. C'est ainsi que l'on obtient, à partir d'acétylène et de formaldéhyde, de l'*alcool propargylique* et du *butanediol*-1,4:

$$CH\equiv CH \xrightarrow{HCHO} CH\equiv CCH_2OH \xrightarrow{HCHO} HOCH_2C\equiv CCH_2OH$$

La *nitration* de l'acétylène par l'acide nitrique s'accompagne de rupture de la triple liaison et donne du *tétranitrométhane*:

$$CH\equiv CH + 6HNO_3 \rightarrow C(NO_2)_4 + CO_2 + 2NO_2 + 4H_2O$$

9.3. Alcènes et alcadiènes dans la synthèse pétrochimique

A l'heure actuelle, quatre hydrocarbures prédominent nettement dans le cadre de l'industrie pétrochimique: *éthylène*, *propylène*, *butadiène* et *benzène*. En partant de ces hydrocarbures, on fabrique la plupart de tous les produits pétrochimiques.

La première place dans la production comme dans la consommation appartient à l'*éthylène*. Le principal procédé de sa fabrication est la pyrolyse des matières premières hydrocarbonées. La production mondiale s'élevait à 60 millions de tonnes par an en 1980 (39,5 millions de t/an en 1975).

La structure de la consommation de l'éthylène aux Etats-Unis est présentée dans le *Tableau 9.6*. La consommation de l'éthylène en Union Soviétique est détaillée ci-dessous (en %).

Polyéthylène	24,4	Dichloréthane	2,9
Copolymères avec l'éthylène	2,2	Acétaldéhyde	12,5
Styrène	6,2	Alcool éthylique	29,4
Chlorure d'éthyle	1,4	Divers	21,2

C'est la production de *polyéthylène* qui consomme le plus d'éthylène. La part du polyéthylène dans la consommation mondiale de

l'éthylène a été supérieure à 50 % en 1980. Le polyéthylène haute pression (à faible densité) est obtenu par polymérisation radicalaire à 200-270 °C et sous 100-350 MPa en présence d'initiateurs (oxygène, peroxydes organiques). Le polyéthylène moyenne pression est préparé

Tableau 9.6

Consommation de l'éthylène aux Etats-Unis, en %

Produits	1970	1976	1985 (prévision)
Polyéthylène à faible densité	40,7 (les deux polyéthylènes)	2,7	29,3
Polyéthylène à forte densité		14	18,3
Oxyde d'éthylène	20,6	21,3	18,0
Styrène	8,3	7,7	7,7
Chlorure de vinyle	9,0	12,1	11,6
Acétate de vinyle		2,3	2,7
Ethanol	8,3	3,7	2,1
Divers	13,1	11,2	10,3

en présence de catalyseurs oxydes à 130-170 °C et sous 3,5-4,0 MPa. Pour fabriquer le polyéthylène basse pression (à forte densité), on utilise des catalyseurs organométalliques de Ziegler à 75-85 °C et sous 0,2-0,5 MPa.

Beaucoup d'éthylène est dépensé pour produire l'*oxyde d'éthylène*. Dans la plupart des pays développés l'oxyde d'éthylène est obtenu par oxydation catalytique de l'éthylène. L'argent sur un support est le catalyseur le plus répandu. La majeure partie de l'oxyde de l'éthylène (58 %) est destinée à la fabrication d'*éthylèneglycol*: pour antigels, fibres polyesters, etc. L'oxyde d'éthylène est également le point de départ des fabrications de glycols à masse moléculaire élevée, d'esters, d'éthanolamine et d'agents tensio-actifs. Par hydratation de l'éthylène on prépare l'*alcool éthylique* utilisé dans la fabrication de butadiène. Pourtant, ce procédé est moins rentable que la production de butadiène à partir de butane et de butène. Une nouvelle utilisation prometteuse de l'éthanol est la fabrication de concentrés protéiques vitaminés.

Les produits tirés de l'éthylène sont présentés sur la figure 9.1.

En 1980, le monde entier a produit entre 20 et 25 millions de tonnes de *propylène*. C'est toujours la pyrolyse qui constitue le procédé principal de sa fabrication. Le propylène fournit alcool isopropylique, acrylonitrile, polypropylène, glycérol, isopropylbenzène, alcool butylique et autres produits.

Aux Etats-Unis, la consommation du propylène se répartit comme suit (en %).

Alcool isopropylique 21,7
Oxyde de propylène 12,0
Nitrile d'acide acrylique . . 17,6
Epichlorhydrine 1,4
Glycérol 2,0
Isoprène 2,3

Trimères et tétramères 12,2
Alcools de procédé oxo . . . 7,0
Cymène 7,0
Polypropylène 14,8
Caoutchouc éthylène-propylène 1,3
Divers 0,3

L'*alcool isopropylique*, préparé par hydratation à H_2SO_4 du propylène, est utilisé pour fabriquer perhydrol, acétone, alkylsulfates secondaires, fluide hydraulique.

La production d'*alcools butyliques* consomme une quantité considérable de propylène. En 1975, en Union Soviétique quelque 50 %

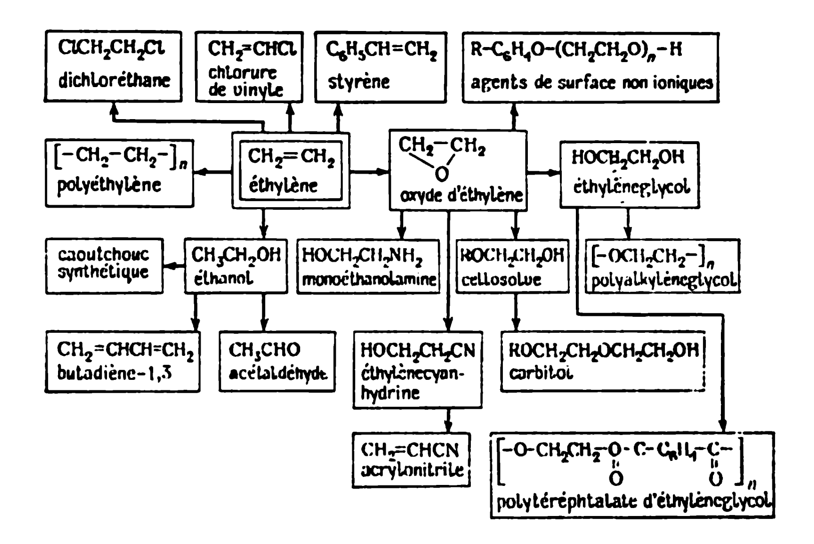


Fig. 9.1. Produits tirés de l'éthylène

de la quantité totale d'alcools butyliques ont été préparé par procédé oxo à partir de propylène. On utilise les alcools butyliques dans les fabrications de plastifiants (phtalate de butyle), vernis, peintures, solvants.

L'*oxyde de propylène* est principalement obtenu par le procédé à la chlorhydrine:

$$CH_3CH{=}CH_2 + Cl_2 + H_2O \xrightarrow[HCl]{} CH_3CH(OH)CH_2Cl \xrightarrow{0,5Ca(OH)_2}$$

$$\xrightarrow{0,5Ca(OH)_2} \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH}{-}CH_3 + 0,5CaCl_2 + H_2O$$

D'autres procédés d'obtention de l'oxyde de propylène sont à l'étude. Les plus prometteurs en sont la préparation parallèle de

l'oxyde de propylène et du styrène (v. 8.4) et l'oxydation couplée du propylène et de l'acétaldéhyde :

$$CH_3CHO + CH_3CH{=}CH_2 + O_2 \rightarrow CH_3COOH + CH_3HC\underset{\diagdown O \diagup}{—}CH_2$$

L'oxyde de propylène sert à fabriquer polyuréthanes, propylène-glycol, agents tensio-actifs, etc. La production de polypropylène présente un développement rapide en U.R.S S. comme à l'étranger. Les

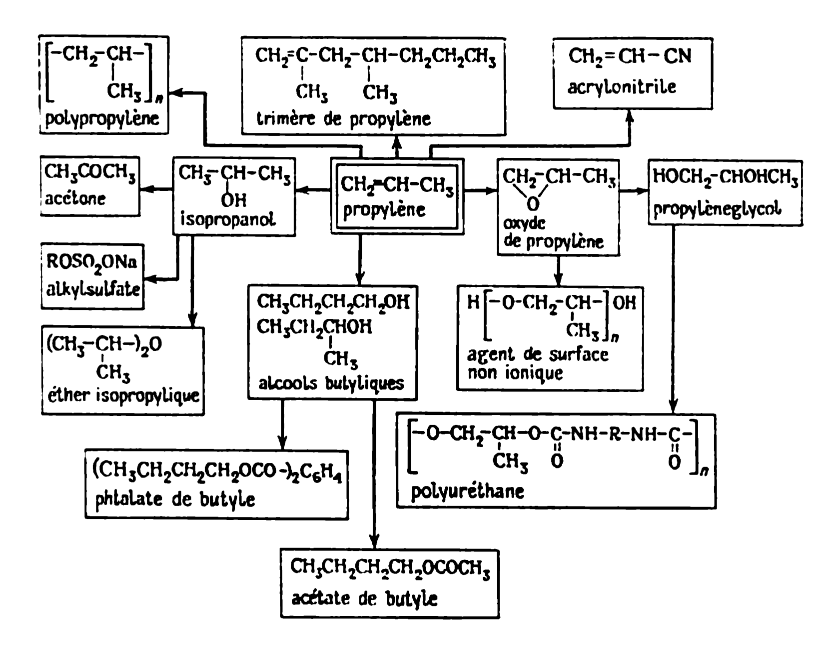


Fig. 9.2. Produits tirés du propylène

applications du propylène deviennent de plus en plus nombreuses. Si, il n'y a pas longtemps, le nitrile acrylique n'était fabriqué qu'à partir d'acétylène et d'acide cyanhydrique, on dispose maintenant d'un procédé plus perfectionné basé sur l'ammonolyse oxydante du propylène.

Les produits tirés du propylène sont présentés sur la figure 9.2.

Les alcènes en C_4-C_5 sont obtenus dans les installations de pyrolyse, séparés des gaz de craquage catalytique ou bien fabriqués par déshydrogénation d'alcanes.

On tire du butylène butadiène, méthyléthylcétone, produits de polymérisation et de copolymérisation :

$$CH_2{=}CHCH_2CH_3 \left\{\begin{array}{l} \rightarrow CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \\ \rightarrow CH_3COOH_2CH_3 \\ \rightarrow \left[\begin{array}{c} -CH_2-\underset{\textstyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}- \end{array}\right]_n \end{array}\right.$$

L'isobutylène fournit caoutchouc de butyle, isoprène, polyisobutylène, additifs à base d'alcoylphénols et certains autres produits :

$$CH_2{=}\underset{\textstyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3 \left\{\begin{array}{l} \xrightarrow[H_2O]{CH_2O} CH_2{=}\underset{\textstyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH{=}CH_2 \\ \longrightarrow \left[-CH_2-\overset{\textstyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\textstyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-\right]_n \\ \longrightarrow CH_3-\overset{\textstyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\textstyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_2(OH)(CH_3)-\overset{\textstyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\textstyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \end{array}\right.$$

Lea amylènes sont utilisés pour produire isoprène et alcools amyliques :

$$CH_2{=}CH\underset{\textstyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3 \rightarrow CH_2{=}CH-\underset{\textstyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CHOHCH_2CH_2CH_3$$

Les alcadiènes — butadiène-1,3 et méthyl-2 butadiène-1,3 (isoprène) — sont d'importants monomères, dont on prépare des produits polymères divers et surtout du caoutchouc synthétique.

Nous donnons ici, pour l'Union Soviétique, la structure de la consommation des monomères servant à préparer le caoutchouc synthétique (en %) :

	1975	1980
Butadiène . . .	52,1	42,0
Isoprène	29,1	37,1
Styrène	10,9	8,7
Acrylonitrile . .	1,1	1,1
Chloroprène . .	4,5	5,8
Divers	0,3	1,7

On voit donc que le caoutchouc synthétique fabriqué à partir de butadiène et d'isoprène constitue ≈80 % de la production totale de ce produit.

Les principaux procédés utilisés afin d'obtenir du *butadiène* sont déshydrogénation du butane (à un ou à deux étapes), déshydrogénation des butènes, isolement à partir de la fraction de pyrolyse en C_4 et procédé Lébédev (en partant de l'alcool éthylique). Le dernier procédé est périmé et sa part dans la production va décroissant. Le procédé le plus économique est probablement celui qui utilise les produits de la pyrolyse. Le butadiène tiré des gaz de pyrolyse a un prix de revient inférieur de 40 % à celui du butadiène obtenu par déshydrogénation catalytique du butane à double étage. Pourtant, le procédé pyrolytique ne s'est pas encore généralisé, car les matières premières de la pyrolyse utilisées en U.R S.S. sont pour la plupart des hydrocarbures légers qui donnent peu de butadiène. Le rendement en butadiène (en %) devient plus important parallèlement à l'accroissement de la part de fractions plus lourdes dans la matière de base de la pyrolyse:

Ethane . .	3,0	Essence légère . .	4,7
Propane . .	2,9	Essence	4,9
Butane . .	4,4	Gas-oil	10,6

Vu la tendance à l'alourdissement des produits initiaux de la pyrolyse, la part du butadiène pyrolytique a augmenté de 17 % en 1975 jusqu'à 36 % en 1980.

Le plan de développement de l'U.R.S.S. pour 1976-1980 prévoyait également la fabrication du butadiène par dimérisation de l'éthylène et par disproportionnation du propylène (en butylène et éthylène). On a mis au point un procédé de déshydrogénation oxydante du butane en butadiène qui ne comporte qu'une seule étape et donne un butadiène de 40 % environ moins cher que celui obtenu par le procédé à double étage.

En Union Soviétique, l'*isoprène* est fabriqué, essentiellement, par deux procédés: déshydrogénation à double étage de l'isopentane et condensation de l'isobutène sur le formaldéhyde. Est en chantier une installation de traitement combiné de la fraction pyrolytique en C_5, donnant isoprène et cyclopentadiène. On étudie un procédé d'obtention de l'isoprène à partir d'alcanes inférieurs (codimérisation éthylène-propylène). A l'étranger, on utilise, en plus des procédés énumérés, la dimérisation du propylène et la synthèse partant de l'acétone et l'acétylène.

Les alcènes supérieurs (plus de 5 carbones) sont des composants d'essence à nombre d'octane élevé. On les utilise également dans la synthèse pétrochimique: alcoylation du benzène en vue d'obtenir des détergents, comme produits de départ du procédé oxo, etc.

Les alcènes supérieurs sont obtenus par polymérisation catalyti-

que d'alcènes. C'est ainsi qu'on prépare, par exemple, trimères, tétramères et pentamères du propylène. Le craquage thermique des alcanes est une simple méthode menant aux alcènes-1 supérieurs. Mais ce procédé donne un mélange bien compliqué de produits. Voici, à titre d'exemple, les produits qui constituent le mélange issu du craquage du dodécane à 680 °C, avec un taux de conversion de 50 % (en % mol.):

Pentène-1	14,8	Pentadiène-1,4	1,0
Hexène-1	14,8	Hexadiène-1,5	5,3
Heptène-1	13,8	Heptadiène-1,6	4,8
Octène-1	13,9	Octadiène-1,7	0,4
Nonène-1	8,7	Benzène	10,0
Décène-1	6,2	Toluène	4,4
Undécène-1	1,8		

Isoler les substances voulues de ce mélange est une tâche difficile et chère.

Références

Акимов В. С., Глазов Г. И., Матвеева Н. К. и др. Основные направления развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности на 1976-1980 гг. (Orientations principales du développement de l'industrie du raffinage et de l'industrie pétrochimique pour 1976-1980). М., Ин-т повышения квалификации ИПК нефтехим., 1977.
Баранова В. Г., Панков А. Г., Логинова Н. К. Методы анализа в производстве мономеров для синтетических каучуков (Méthodes d'analyse dans la production de monomères pour caoutchoucs synthétiques). Л., Химия, 1975.
Калечиц И. В. Современное состояние и перспективы технического прогресса нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (Etat actuel et perspectives du progrès technique de l'industrie du raffinage et de l'industrie pétrochimique). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976.
Павлов С. Ю. и др. Процессы выделения и очистки изопрена (Procédés de séparation et d'épuration de l'isoprène). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972.
Павлов С. Ю. и др. Процессы выделения и очистки бутадиена (Procédés de séparation et d'épuration de butadiène). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971.
Паушкин Я. М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза (Technologie de la synthèse pétrochimique). М., Химия, 1975.
Рябов В. Д. Химия нефти и газа (Chimie du pétrole et du gaz). М., МИНХ и ГП, 1976.
Черный И. Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза (Fabrication des monomères et de la matière première de la synthèse pétrochimique). М., Химия, 1973.

CHAPITRE 10

COMPOSÉS HÉTÉROATOMIQUES ET COMPOSANTS MINÉRAUX DU PÉTROLE

10.1. Composés hétéroatomiques. Généralités

Tous les pétroles renferment, en plus des hydrocarbures, une quantité considérable de *composés à hétéroatomes* (soufre, oxygène et azote). La teneur en ces éléments est fonction de l'âge et de l'origine du pétrole.

Le *soufre* peut constituer entre 0,02 et 7,0 % de la masse totale, ce qui correspond aux variations du taux des composés sulfurés entre 0,2 et 70 % (massiques). Les bruts à faible teneur en soufre sont notamment représentés par les pétroles de Markovo (0,004 % massiques de soufre), de Sourakhany (0,13 %), de Balakhany (0,19 %). Les bruts d'Arlan (3,04 %) et d'Outch Kyzyl (5-7 %) représentent les pétroles moyennement et très sulfureux. Parmi les pétroles étrangers à haute teneur en soufre citons l'huile de Gela (7,3 % massiques de soufre).

Quant à l'*oxygène*, les pétroles en contiennent entre 0,05 et 3,6 % (massiques). Cela donne 0,5 à 40 % (massiques) de composés oxygénés. Parmi les bruts soviétiques, on trouve le plus d'oxygène dans ceux de la région de Bakou (Sourakhany: 0,52 % ; Balakhany: 0,42 %), ainsi que dans les pétroles d'Ossinovskoïé (0,97 %) et de Dolinskoïé (0,72 %).

L'*azote* est encore moins abondant dans les pétroles: il n'y en a pas plus de 1,7 % massiques (Californie). Les pétroles soviétiques en renferment entre 0,01 — brut de Markovo — et 0,4 % — Iarega. Seul le brut d'Outch-Kyzyl fait exception: 0,82 % (massiques).

La composition élémentaire et autres caractéristiques de quelques pétroles d'Union Soviétique sont regroupées dans le *Tableau 10.1*.

Les hétéroatomes ne sont pas uniformément répartis dans les fractions pétrolières. D'habitude, ils sont surtout concentrés dans les fractions lourdes et plus particulièrement dans le résidu résines-asphaltènes. Il y a des pétroles où les fractions distillant au-dessus de 400-450 °C sont constituées exclusivement de composés hétéroatomiques (ou hétéroorganiques selon certains auteurs). Les pétroles

Tableau 10.1

Caractéristiques et composition élémentaire de quelques pétroles d'U.R.S.S.

Brut (gisement)	M	ρ_4^{20}	Teneur, % (massiques)						
			C	H	S	O	N	résines silicagel	asphaltènes
Kamenny Log	210	0,8110	85,52	13,37	0,63	0,39	0,09	5,18	0
Ossinovskoïé	274	0,8719	84,01	12,48	2,30	0,97	0,24	10,83	1,90
Touïmazy	235	0,8560	85,55	12,70	1,44	0,15	0,14	9,60	3,40
Arlan		0,8918	84,42	12,15	3,04	0,06	0,33	16,60	5,80
Romachkino (dévonien)	232	0,8620	85,13	13,00	1,61	0,09	0,17	10,24	4,00
Romachkino (carbonifère)	300	0,8909	84,33	11,93	3,50	0,04	0,20	14,00	5,20
Moukhanovo	215	0,8404	85,08	13,31	1,30	0,21	0,09	8,96	3,80
Jirnovsk	245	0,8876	86,10	13,44	0,23	0,17	0,06	4,70	0,60
Sourakhany (haute qualité)	240	0,8488	85,90	13,40	0,13	0,52	0,05	2,00	0
Sourakhany (huileux)	267	0,8956	86,70	12,50	0,20	0,26	0,14	9,00	0
Balakbany (huileux)	246	0,8760	86,60	12,70	0,19	0,42	0,09	8,00	0,01
Dolinskoïé	206	0,8476	84,40	14,50	0,20	0,72	0,18	14,30	0,64
Kotourtepinskoïé	293	0,8580	86,12	13,19	0,27	0,28	0,14	6,40	0,73
Dossor		0,8601			0,13			2,00	0
Prorva	282	0,8703	86,17	12,37	1,25	0,13	0,08	6,00	2,19
Oust'-Balyk	284	0,8704	85,37	12,69	1,53	0,22	0,19	11,10	2,30
Samotlor	194	0,8426	86,23	12,79	0,63	0,25	0,10	10,00	1,36
Markovo		0,7205	83,60	16,12	0,04	0,23	0,01	0,70	0
Outch-Kyzyl		0,9620			6,32		0,82	34,80	3,90

récents sont plus riches en résines et asphaltènes et renferment donc plus de composés hétéroatomiques.

Les compositions élémentaire et de groupe ainsi que les caractéristiques physiques et chimiques des pétroles (voire de ceux qui proviennent d'un même gisement) présentent souvent des variations notables suivant la profondeur et l'emplacement du gîte. Ainsi, les pétroles du gisement de Romachkino qui datent du dévonien ont la densité égale à 0,8620 et contiennent 1,61 % de soufre, alors que les pétroles de ce gisement, mais appartenant aux dépôts plus récents du carbonifère, ont la densité de 0,8909 et renferment 3,5 % de soufre. Même chose pour les pétroles de Bavly (Tatarie) : les dévoniens ont 1,4 % de soufre et ceux datant du carbonifère 2,8 % (massiques). Dans les pétroles de Sibérie occidentale et orientale, on observe des corrélations analogues. Les teneurs en soufre du brut d'Oust'-Balyk varient, suivant l'horizon producteur, entre 1,40 et 2,06 % ; celles du brut de Markovo entre 0,004 et 0,89 %.

10.2. Composés oxygénés

Les *composés oxygénés* constituent rarement plus de 10 % de la masse totale des pétroles soviétiques. Ce sont acides, phénols, cétones et esters, plus rarement lactones, anhydrides et dérivés furaniques. Ces constituants appartiennent à de différentes classes de com-

Tableau 10.2

Composés oxygénés identifiés dans les pétroles

D'après Sokolov, Bestoujev, Tikhomolova

Composés	Nombre de carbones	Nombre de composés identifiés	Pétrole
Acides			
Aliphatiques monobasiques			Californien, de Bakou, japonais
de structure normale	C_1-C_9	19	
ramifiés	C_{20}-C_{24}	5	
méthylés en 2	C_4-C_5	2	Californien, texan, de Bakou, roumain
méthylés en 2, 3 et 4	C_6	3	
méthylés en 2, 3, 4 et 5	C_7	4	
éthylés en 3	C_7	1	
isoprénoïdes	C_{11}-C_{15}	3	Californien
Aliphatiques dibasiques			
diméthylmaléique *	C_6	1	Texan
phtalique	C_8	1	
Cycliques			
cyclopentanecarboxylique	C_6	1	Californien, de Bakou, roumain
méthyl-2 cyclopentanecarboxylique	C_7	1	
méthyl-3 cyclopentanecarboxylique	C_7	1	
diméthyl-2,2 cyclopentanecarboxylique	C_8	1	
triméthyl-1,2,3 cyclopentanecarboxylique	C_9	1	
cyclohexanecarboxylique	C_7	1	
méthyl-4 cyclohexanecarboxylique	C_8	1	
triméthyl-2,2,6 cyclohexanecarboxylique	C_{10}	1	
cyclopentylacétique	C_7	1	
méthyl-2 cyclopentylacétique	C_8	1	
diméthyl-2,3 cyclopentylacétique	C_9	1	
triméthyl-2,3,4 cyclopentylacétique	C_{10}	1	
méthyl-3 cyclopentylpropionique	C_{10}	1	
Cétones			
Aliphatiques			
acétone	C_3	1	Californien
méthyléthylcétone	C_4	1	
méthyl et propylcétone	C_5	1	
méthylisopropylcétone	C_5	1	
méthylbutylcétone	C_6	1	
éthylisopropylcétone	C_6	1	
Cycliques			
acétylisopropylméthylcyclopentanone	C_{13}-C_{15}	1	de Wilmington

Suite

Composés	Nombre de carbones	Nombre de composés identifiés	Pétrole
Phénols			
Monocycliques			
phénol	C_6	1	Ukrainien, roumain, texan et japonais
ortho- et *para*-crésols	C_7	3	
xylènes-2,3 ; 2,4 ; 3,4 ; 3,5	C_8	4	
Bicycliques			
β-naphtol	C_{10}	1	

* L'anhydride diméthylmaléique a été trouvé dans un pétrole texan.

posés, leur structure répond à celle des hydrocarbures d'une fraction pétrolière donnée. La majeure partie des dérivés oxygénés sont concentrés dans les fractions à point d'ébullition élevé, en commençant par la fraction lampant. Selon Dobrianski, l'oxygène du pétrole se trouve à 90-95 % dans les résines et asphaltènes.

Les données relatives aux composés oxygénés du pétrole, synthétisées par Bestoujev, témoignent de la présence, parmi ces composés, d'acides de structure normale en C_1-C_{24}, acides aliphatiques d'isostructure en C_4-C_7 (méthylés en 1 ou 3, éthylés en 1), acides isoprénoïdes C_{11}-C_{15}, acide cyclopentanecarboxylique et ses homologues mono, di et triméthylés, divers acides cyclopentylacétiques et cyclopentylpropioniques, acides dibasiques en C_8, aliphatiques ou aromatiques, cétones aliphatiques (C_3-C_6) et cycliques (C_{13}-C_{15}). Les phénols sont représentés par tous les trois crésols, différents xylènes et le β-naphtol, mais aussi par d'autres composés, de structure plus compliquée (*Tableau 10.2*).

Acides de pétrole. Ce terme est tout récent. Il embrasse tous les acides entrant dans la composition du pétrole ou de ses fractions. Il faut savoir distinguer ce terme de celui d'acides naphténiques relatif aux acides cyclopentane et cyclohexanecarboxyliques.

Les acides des fractions pétrolières moyennes et supérieures sont pour la plupart des *acides naphténiques*. Ces derniers furent trouvés encore en 1874 par Eichler dans les fractions pétrolières (lampant) soumises à un traitement alcalin. On sait maintenant que la teneur en acides naphténiques augmente depuis le lampant jusqu'à l'huile diesel et le gas-oil, pour diminuer de nouveau dans les huiles de graissage (*Tableau 10.3*).

La composition chimique des acides naphténiques est assez variée. Leur radical comporte un cycle formé par 5 ou 6 polyméthylènes,

Tableau 10.3

Teneur des distillats du pétrole en acides naphténiques (% massiques)

D'après Dobrianski

Pétrole (gisement)	Pétrole brut	Distillat				
		solaire	gas-oil	à broche	à machines	pour cylindres
Balakhany	1,76	2,48	1,60	2,98	2,68	1,90
Grozny	1,00	1,60	4,10	4,00		3,00
Sourakhany	0,20	0,15	0,15	0,16	0,17	0,26
Kalouga	0,80	0,60	2,60	5,30	4,30	3,20
Dossor	0.80		0,80	1,10	2.70	4,60

souvent séparé du carboxyle par un ou plusieurs méthylènes. Le cycle lui-même peut porter des substituants méthyles. Au fur et à mesure que leur masse moléculaire augmente, les acides naphténiques peuvent contenir des noyaux di et polycycliques. Comme tous les acides carboxyliques, les acides naphténiques forment halogénures d'acide, amides, anhydrides, esters et participent aux autres réactions caractéristiques de cette classe des composés.

Les *sels d'acides naphténiques* présentent un intérêt industriel. Le plus souvent, ces sels ne cristallisent pas et ont une nature colloïdale (parfois une consistance molle). Les sels de métaux alcalins sont bien solubles dans l'eau et sont utilisés en qualité de savons industriels (savon naphténique). Les *naphténates de calcium* et *d'aluminium* servent d'épaississants d'huiles (production de graisses plastiques) et les *naphténates de plomb* entrent dans la composition d'huiles extrême-pression. Les *naphténates de plomb, de cobalt* et *de manganèse* sont employés comme siccatifs (corps qui accélèrent la polymérisation de l'huile cuite) dans l'industrie de peintures et vernis, les *naphténates de cuivre* préservent le bois et les tissus de la décomposition par bactéries. Les naphténates d'aluminium ont des applications assez multiples. Leur solution dans l'essence de térébenthine est utilisée comme vernis. L'aptitude de ces sels à être dispersés par l'essence en formant des sols et des gels permet de les employer en tant que composants de mélanges incendiaires (napalm).

Autres représentants des acides pétroliers sont beaucoup moins abondants dans les produits blancs. Les acides jusqu'en C_6, à bas point d'ébullition, sont des acides aliphatiques, contenus dans les fractions essences en quantités infimes. Les fractions plus lourdes (C_{13} et plus) ne renferment, principalement, que des acides naphténiques.

15—0694

Les *acides aliphatiques* à 20 ou 21 carbones, de structure normale ou isoprénoïde, se trouvent dans les pétroles en quantités beaucoup moins importantes que les acides naphténiques. Lorsque la masse moléculaire croît encore plus, la structure des acides se complique. Les résidus pétroliers lourds contiennent beaucoup d'*acides asphaltogéniques*. Selon Bestoujev, les radicaux des acides asphaltogéniques appartiennent aux types saturé, naphténo-aromatique et aromatique. Leur structure moléculaire se distingue peu de celle des radicaux des acides tirés des fractions haut-bouillantes du pétrole.

Phénols. Selon leur quantité dans les pétroles, les *phénols* occupent la seconde position (après les acides) parmi les dérivés oxygénés.

Tableau 10.4

Teneur de quelques pétroles en acides naphténiques et en phénols

Pétrole (gisement)	Indice d'acide (mg de KOH par g de pétrole)	Teneur (% masiques)	
		acides naphténiques	phénols
Iara	0,07	0,016	0,044
Kamenny Leg	0,07	0,400	
Nojovka	0,48	0,032	0,055
Samotlor	0,038	0,011	0,006
Chaïm	0,46	0,043	0,011
Rouskoïé	0,54	0,0007	0,0034

Comme le montre le *Tableau 10.4*, la teneur totale du pétrole en phénols n'est pas élevée. Normalement, elle augmente un peu dans les pétroles qui contiennent moins d'acides naphténiques. Ce sont les phénols en C_6-C_8 qui sont les mieux étudiés à l'heure actuelle: ils sont facilement séparables par chromatographie gaz-liquide et identifiables par spectroscopie IR. Des phénols polycycliques ont été séparés sous forme de fractions à partir de produits plus lourds.

Esters. La présence d'*esters* dans les pétroles est constatée depuis longtemps, mais on n'a jamais pu les isoler comme corps individuels. Il y a le plus d'esters dans les fractions distillant au dessus de 370 °C, ainsi que dans les résidus lourds (jusqu'à 1,3 % de ces produits). L'étude par spectroscopie IR des concentrés d'esters tirés de résidus lourds de quelques pétroles d'Australie a mis en évidence leur caractère saturé.

Les concentrations en cétones, lactones et dérivés furaniques sont infimes: il est donc très difficile d'isoler et d'étudier ces substances. Les alcoylcétones légères de la série aliphatique (jusqu'en C_5), trouvées dans le condensat de gaz, ont été étudiées mieux que les autres.

Une cétone à noyau cyclopentanique a été détectée dans les fractions moyennes. Aucune cétone n'a été trouvée de façon certaine dans les fractions à point d'ébullition élevé.

10.3. Composés sulfurés

Le pétrole de la plupart des réserves mondiales actuelles est *sulfureux* ou *très sulfureux*. Le raffinage de tels pétroles et l'utilisation de tels produits pétroliers en qualité de combustibles nécessitent des dépenses supplémentaires. Lorsque la teneur en soufre d'une essence passe de 0,033 à 0,15 % (massiques), la puissance du moteur diminue de 10,5 %, la consommation de combustible augmente de 12 %, le moteur exige 2 fois plus de grosses réparations et 2,1 fois plus de réparations moyennes. Dans ce cas, pour compenser les temps de panne, il faut avoir 1,7 fois plus d'effectif en service. Tout cela correspond à environ 15 000 roubles supplémentaires par 1000 t d'essence. Des pertes analogues sont observées en utilisant de l'huile diesel à teneur élevée en soufre. Outre les frais d'entretien supplémentaires, l'utilisation de tels combustibles est très néfaste pour l'environnement : les oxydes de soufre qu'ils dégagent en brûlant dans les moteurs nuisent à la végétation et à l'organisme humain. Voilà pourquoi, à partir des années cinquante, en U.R.S.S. comme à l'étranger, on développe rapidement les procédés appelés à débarrasser les produits pétroliers des dérivés sulfurés. La plupart des pétroles soviétiques sont sulfureux ou hautement sulfureux. Les bruts du bassin ouralo-volgien, de Sibérie occidentale, une partie des bruits du Kazakhstan et d'Ouzbékistan Sud contiennent 1-2 % de soufre (massiques). De surcroît, on découvre dans certaines anciennes régions pétrolifères de nouveaux gisements à pétrole sulfureux et même très sulfureux (Emba). Tout cela nécessite une étude approfondie de la composition et des propriétés des composés sulfurés du pétrole, des méthodes de leur élimination et utilisation.

Ainsi que les composés oxygénés, les composés sulfurés sont répartis entre les différentes fractions pétrolières de façon inégale. Leur quantité relative augmente parallèlement à la température de distillation (*Tableau 10.5*). La plus grande partie de ces composés (70-90 % massiques) est concentrée dans les résidus lourds, surtout dans les asphaltènes et résines.

Chimiquement, les composés sulfurés du pétrole sont extrêmement variés. On y trouve du soufre élémentaire à l'état dissous ou colloïdal, du sulfure d'hydrogène en solution, des mercaptans (thiols), sulfures (thioéthers) et polysulfures, sulfures cycliques (type tétrahydrothiophène) et quelques dérivés du thiophène (*Tableau 10.6*). Il y a aussi des composés mixtes contenant du soufre et de l'oxygène : sulfones, sulfoxydes et acides sulfonés. Les résines et les asphaltè-

Tableau 10.5

Teneur en soufre des différentes fractions des pétroles sulfureux et hautement sulfureux de l'U.R.S.S. (% massiques)

Région	Fraction (°C)			
	point initial-120	120-200	200-250	250-300
Bachkirie	0,02-0,57	0,08-1,74	0,35-2,50	0,67-3,95
Tatarie	0,02-0,25	0,05-1,04	0,17-2,29	0,72-3,13
Région de Kouïbychev	0,01-0,27	0,02-0,75	0,02-1,61	0,07-3,18
Région d'Orenbourg	0,01-0,18	0,11-0,67	0,38-1,17	1,18-2,40
Région de Perm'	0,02-0,10	0,06-0,59	0,12-1,56	0,25-2,59
Sibérie	0,01-0,05	0,02-0,36	0,16-0,72	0,43-1,58

Tableau 10.6

Dérivés sulfurés individuels identifiés dans le pétrole

D'après Bestoujev

Classe, série homologue	Nombre de carbones	Nombre de composés identifiés
Mercaptans		
Aliphatiques SHC_nH_{2n+1}	C_1-C_8	39
Cycliques SHC_nH_{2n-1}	C_5	8
Sulfures		
Aliphatiques $C_nH_{2n+2}S$	C_2-C_8	46
Cycliques $C_nH_{2n}S$	C_4-C_{14}	48
Cycliques $C_nH_{2n-2}S$	C_7-C_{11}	21
Thioadamantane $C_nH_{2n-4}S$	C_9	1
Aromatiques $C_nH_{2n-6}S$	C_{10}	5
Thioindanes $C_nH_{2n-8}S$	C_8-C_{12}	21
Disulfures et sulfures de thiényle		
Aliphatiques $C_nH_{2n+2}S_2$	C_2-C_4	3
$C_nH_{2n-4}S_2$	C_8	1
Thiophènes		
$C_nH_{2n-4}S$	C_4-C_9	19
Cycloalcanothiophènes $C_nH_{2n-2}S$	C_7-C_8	3
Benzo, dibenzo, naphto, benzonaphtothiophènes		
$C_nH_{2n-16}S$	C_8-C_{11}	16
$C_nH_{2n-16}S$	C_{12}-C_{16}	10
$C_nH_{2n-22}S$	C_{12}-C_{13}	2
Structures cycliques diverses		
Thionothiophènes $C_nH_{2n-8}S_2$	C_7	2
Benzodithiophènes $C_nH_{2n-14}S_2$	C_8-C_9	2
Acénaphténothiophènes $C_nH_{2n-18}S$	C_{14}	2

nes du pétrole renferment des corps encore plus complexes qui comportent à la fois du soufre, de l'azote et de l'oxygène.

A l'heure actuelle, plus de 250 composés sulfurés du pétrole sont identifiés. Le plus souvent, ils ont été isolés des distillats légers et moyens. La composition et la structure de la plus grande partie des dérivés sulfurés concentrés dans les résines et les asphaltènes pétroliers sont encore mal connues et souvent hypothétiques. Le *Tableau 10.7* présente la répartition du soufre dans certains pétroles de l'U.R.S.S.

Tableau 10.7

Répartition des composés sulfurés dans les pétroles de différents gisements de l'Union Soviétique

Région	Teneur en soufre (% massiques)	Taux du soufre par rapport à sa masse totale (% massiques)		
		mercaptans	sulfures	homologues du thiophène et structures macromoléculaires
Bachkirie	1,9-4,0	0-10	6-40	50-94
Tatarie	0,9-4,0	0-2,6	11-36	61-89
Région de Kouïbychev	2,0-3,7	0,09-7,3	7,4-24	69-92
Région d'Orenbourg	2,6-3,2	0,72-2,7	7,3-20	77-92
Région de Perm'	1,0-3,1	0-7,2	7,6-29	63-93
Sibérie	0,9-3,0	0-74	0-28	26-92

Les chercheurs soviétiques (Obolentsev, Goussinskaïa, Tchertkov, Karaoulova) et américains (Jonson, Smith, Drashel, Sommers) ont beaucoup contribué à l'étude de la composition des dérivés sulfurés du pétrole.

Obolentsev et autres chercheurs ont établi que le soufre élémentaire ne se rencontre que dans les pétroles liés à des formations calcaires ou sulfato-dolomitiques. Il est absent dans les pétroles des dépôts sableux. Son taux peut varier entre 0,0001 et 0,1 % (massiques), étant, en règle générale, proportionnel à la teneur en soufre du pétrole.

Le *sulfure d'hydrogène* est assez fréquent dans les pétroles. Il faut tenir compte du fait qu'il peut se former à partir de composés sulfurés peu stables du pétrole, lorsque ce dernier est soumis au chauffage. Selon Obolentsev, les dérivés sulfurés des pétroles des dépôts sableux sont les plus stables (ils ne se décomposent qu'à 200-300 °C), alors que dans les pétroles calcaires la décomposition débute déjà à 40-80 °C. L'âge d'un pétrole et sa teneur en composés sulfurés n'ont aucun effet sur leur stabilité.

Il a été proposé d'utiliser comme critère du classement industriel des pétroles d'après la stabilité de leurs composés sulfurés l'« indice

de sulfure d'hydrogène »: quantité du soufre contenu dans le sulfure d'hydrogène et les mercaptans et dégagé par chauffage dans les conditions normalisées.

Les pétroles bruts non chauffés peuvent contenir jusqu'à 0,02 % (massiques) de sulfure d'hydrogène, cette quantité n'ayant aucun rapport avec la teneur totale en soufre. Le soufre élémentaire et le sulfure d'hydrogène ne sont pas des « composés pétroliers » à proprement parler: leur rôle est plutôt subalterne. Pourtant, leur comportement agressif vis-à-vis des métaux oblige à en tenir compte, même s'il ne s'agit que de concentrations bien faibles.

Les *mercaptans* (*thiols*) se rencontrent principalement dans les essences et parfois dans le pétrole lampant. Comme le montre le *Tableau 10.7*, ils sont peu abondants dans les pétroles, exception faite du pétrole de Markovo où la teneur en mercaptans atteint 74-75 % du soufre total. On a trouvé dans les différents pétroles plus de 50 mercaptans possédant entre 1 et 8 atomes de carbone, dont les mercaptans aliphatiques à chaîne droite ou ramifiée de formule générale RSH. On rencontre un peu plus de mercaptans à chaîne ramifiée qu'à chaîne normale. Ce sont pour la plupart des dérivés mono et diméthylés, plus rarement monoéthylés. Il y en a où le groupe thiol occupe des positions différentes (heptanethiols-1, -2, -3 ou -4). On trouve des mercaptans à cycle penta ou hexagonal, des arylmercaptans ArSH (phénylmercaptan, α-naphtylmercaptan), ainsi que des arylalcoylmercaptans (benzylmercaptan) et des mercaptans plus complexes de structure mixte.

Tous les mercaptans possèdent une forte odeur désagréable, surtout les homologues inférieurs. C'est pourquoi on utilise l'éthylmercaptan pour l'odoration du gaz de ville.

Les mercaptans se décomposent à 300 °C, donnant des sulfures. Si la température est plus élevée, on obtient un alcène et du sulfure d'hydrogène:

$$2\,C_4H_9SH \xrightarrow{300^\circ C} C_4H_9SC_4H_9 + H_2S \quad C_4H_9SH \xrightarrow{500\,^\circ C} C_4H_{10} + H_2S$$

Une oxydation douce des mercaptans fournit des disulfures:

$$2\,C_3H_7SH \xrightarrow{[O]} C_3H_7SSC_3H_7 + H_2O$$

Les oxydants forts les transforment en sulfacides:

$$C_3H_7SH \xrightarrow{HNO_3} C_3H_7SO_2OH$$

Le groupe thiol des mercaptans possède des propriétés faiblement acides, ce qui leur permet de former des *mercaptides* avec les oxydes

de métaux lourds et les alcalis:

$$2C_3H_7SH + HgO \rightarrow C_3H_7SHgSC_3H_7 + H_2O$$
$$C_3H_7SH + NaOH \rightleftharpoons C_3H_7SNa + H_2O$$

Les mercaptides sont d'autant plus facilement hydrolysés (et, donc, d'autant moins faciles à isoler à l'aide d'alcalis) que la masse moléculaire des mercaptans est plus élevée. La réactivité et l'action corrosive des mercaptans sur les métaux dépendent beaucoup de la structure de leur radical.

Il découle du *Tableau 10.7* que les pétroles renferment des quantités considérables de *sulfures* (*thioéthers*) dont les taux peuvent atteindre 50 à 70 % de la masse totale des dérivés sulfurés des distillats légers et moyens. Suivant leur structure les thioéthers sont aliphatiques R'SR" (où R' et R" sont des substituants alcoyles normaux et ramifiés), aromatiques ArSAr (sulfure de diphényle), mixtes (à radicaux hydrocarbures de types différents) ou cycliques: thiofane (tétrahydrothiophène, thiocyclopentane), thiocyclohexane, thiocycloheptane, etc., ainsi que leurs dérivés. On a également identifié des sulfures à radicaux bicycliques, tels que les thiobicyclooctanes et les thiohydrindanes. On ne connaît pour le moment qu'un seul sulfure tricyclique: le thioadamantane. Il faut dire que la structure des sulfures bicycliques a beaucoup de traits communs avec celle des hydrocarbures bicycliques des fractions pétrolières correspondantes.

Les sulfures sont des corps neutres, on ne peut donc pas les extraire du pétrole à l'aide d'alcalis. Ils sont facilement solubles dans l'acide sulfurique et forment des complexes, insolubles dans les hydrocarbures, avec les halogénures d'alcoyle, les halogénures de métaux ($AlBr_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $HgCl_2$), le fluorure d'hydrogène, le fluorure de bore, etc. Les sulfures se décomposent à température élevée donnant du sulfure, hydrogène et les alcènes correspondants:

$$C_3H_7—S—C_4H_9 \xrightarrow{400° C} C_3H_6 + C_4H_8 + H_2S$$

Les sulfures aromatiques et cycliques sont plus stables thermiquement: leur décomposition n'a lieu qu'à 400-450 °C et plus. Dans le cas de sulfures portant à la fois un aryle et un alcoyle, c'est la liaison soufre—carbone de l'alcoyle qui est la plus facile à rompre: c'est de là, probablement, que provient une certaine quantité de mercaptans qui s'accumule dans un tel système. En portant les sulfures à 300-450 °C en présence d'un alumosilicate (catalyseur du craquage catalytique), on assiste à leur décomposition qui conduit à du sulfure d'hydrogène, des mercaptans et des hydrocarbures correspondants. Si les températures sont inférieures à 350 °C, les sulfures d'alcoyle donnent surtout des mercaptans. A températures plus élevées, le sulfure d'hydrogène devient produit prédominant de cette réaction. Les sulfures d'alcoyle à chaîne droite sont thermocatalytiquement plus

stables que les sulfures à chaîne ramifiée. Parmi ces derniers les sulfures à radicaux primaires sont les plus résistants.

A la différence des sulfures aliphatiques, la transformation thermocatalytique des sulfures monocycliques ne fournit que du sulfure d'hydrogène, les mercaptans étant pratiquement absents parmi les produits de la réaction.

Les sulfures de diaryle donnent, dans les conditions de craquage catalytique, un arène et un thiol:

$$C_6H_5-S-C_6H_5 \xrightarrow{\text{catalyseur, H; 450°C}} C_6H_6 + C_6H_5-SH$$

sulfure de diphényle → benzène + thiophénol

Si l'on fait la somme des conversions de toutes les classes de sulfures, le résultat s'avère additif: cela permet de choisir judicieusement le régime de désulfuration.

Les oxydants forts (acide nitrique, permanganate de potassium, peroxyde d'hydrogène concentré) transforment les sulfures en *sulfoxydes* et puis en *sulfones*:

$$C_2H_5-S-C_2H_5 \xrightarrow{H_2O_2} (C_2H_5)_2S=O \rightarrow (C_2H_5)_2SO_2$$

Les sulfures s'associent aux hydrocarbures aromatiques condensés des fractions pétrolières, et la séparation chromatographique conduit toujours à un mélange concentré contenant sulfures et hydrocarbures aromatiques condensés. Plus la taille des radicaux hydrocarbures d'un sulfure est importante, moins l'effet du soufre sur ses propriétés est sensible.

Les *disulfures* sont peu abondants dans les pétroles. Chimiquement, ils ressemblent aux sulfures, mais sont plus réactifs. Le chauffage les décompose en mercaptans, sulfure d'hydrogène et hydrocarbures.

On trouve le *thiophène* et ses dérivés dans les fractions pétrolières à point d'ébullition moyen et élevé. Ce sont des composés chimiquement peu actifs, résistants au chauffage, ce qui expliquerait la présence de soufre dans les résines de pyrolyse et le coke de pétrole. Les composés à cycle thiophénique présentent une bonne solubilité dans l'acide sulfurique et sont aisément sulfonés. L'action de l'acide nitrique concentré ne conduit pas à la nitration du cycle thiophénique: il est oxydé en eau, gaz carbonique et acide sulfurique.

Les pétroles renferment des dérivés alcoylés du thiophène de formule générale

$$C_4H_3S-R$$

Ce sont pour la plupart des dérivés monosubstitués: méthyl-2 ou-3, éthyl-2 ou -3 et, beaucoup plus rarement, propyl-2 et isopropyl-2 thiophène; disubstitués: diméthyl-2,3, -2,4, -2,5 et -3,4 thiophène. Les thiophèes à trois substituants sont représentés par des dérivés triméthylés ou éthyldiméthylés différents.

Les dérivés alcoylés du thiophène ne se rencontrent pas dans tous les pétroles. Les arylthiophènes et les composés hybrides

S S S

benzothiophène dibenzothiophène naphtothiophène

qui comportent des fragments structuraux de toutes les classes d'hydrocarbures, par exemple

H_3C CH_3 S

diméthyl-3,5 tétrahydrobenzothiophène

sont beaucoup plus fréquents.

Des structures moléculaires plus compliquées sont caractéristiques des fractions pétrolières macromoléculaires qui renferment 70 à 90 % (massiques) de tous les composés sulfurés du pétrole.

Normalement, il s'agit des fractions distillant au-dessus de 350 °C, ce qui répond approximativement à une masse moléculaire égale à 400 et plus. Ici les dérivés sulfurés sont répartis un peu autrement que dans les coupes légères ou moyennes. La partie macromoléculaire du pétrole ne présente que trois types de composés sulfurés: sulfures R'SR" où R'et R" sont des radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques ou hybrides; homologues du thiophène et ceux du tétrahydrothiophène:



Tous les trois types de composés possèdent des propriétés nettement distinctes.

Les mercaptans sont pratiquement absents parmi les composés macromoléculaires du pétrole. Les sulfoxydes et les sulfones qui s'y rencontrent en faibles quantités ont une origine secondaire.

Les composés organiques sulfurés de la partie macromoléculaire dérésinée du pétrole sont concentrés dans les composants aromatiques, alors que les hydrocarbures alcanocyclaniques de ces fractions sont pratiquement dépourvus de soufre. La teneur en dérivés sulfurés augmente parallèlement à la masse moléculaire des fractions. La majeure partie du soufre est concentrée dans les fractions aromatiques condensées à deux noyaux qui sont principalement constituées par des homologues du naphtalène. La teneur de ces fractions en composés sulfurés atteint entre 17 et 60 % (massiques), ce qui correspond à 1-5,6 % de soufre. Les fractions aromatiques à un noyau en renferment sensiblement moins: entre 1 et 26 % de composés sulfurés, soit 0,13 à 2,6 % de soufre. Le brut hautement sulfureux de Khaoudag où la fraction des arènes monocycliques est composée à 44 % (massiques) de composés sulfurés (3 % de soufre) et celle des arènes bicycliques en contient 94 % (6,28 % de soufre), constitue un cas exceptionnel.

Au fur et à mesure que la masse moléculaire augmente et que la structure moléculaire se complique, le soufre des composés sulfurés fait de plus en plus souvent partie d'un hétérocycle condensé avec plusieurs noyaux aromatiques. Les sulfures à chaîne ouverte jouent en l'occurrence un rôle subordonné. La majorité des dérivés sulfurés possèdent dans leur molécule deux, trois ou plusieurs cycles aromatiques condensés. Les dérivés cycliques condensés saturés du tétrahydrothiophène du type

sont soit bien rares, soit inexistants. La probabilité de leur présence est plus grande, si la molécule comporte d'autres unités structurales aromatiques, par exemple

ou

Les composés sulfurés des résines et des asphaltènes ont une structure très compliquée qui peut inclure, outre les atomes de soufre, ceux d'oxygène et d'azote. Il y a aussi des molécules où deux atomes de soufre sont joints par une liaison commune ou séparés l'un de l'autre par des méthylènes ou des méthines. Les méthodes d'analyse actuelles ne permettent pas encore d'identifier des molécules aussi complexes. Il n'existe que des modèles hypothétiques de molécules « moyennes », établis sur la base des résultats de l'analyse élémentai-

re, des spectroscopies IR et UV, ainsi que de la RMP, de la RMN et de l'étude aux rayons X.

Contrairement aux dérivés oxygénés des pétroles (principalement, acides et phénols), faciles à éliminer par l'action d'alcalis, l'élimination des composés sulfurés pose de grands problèmes. Cela est dû au fait que la plupart des dérivés sulfurés sont neutres et que leurs propriétés sont très proches de celles des composés aromatiques du pétrole. Même les mercaptans qui ont des propriétés faiblement acides, les perdent au fur et à mesure que leur masse moléculaire augmente et, de ce fait, leur séparation par traitement alcalin devient peu efficace. Toutes les méthodes de séparation, chimiques ou physico-chimiques, utilisées industriellement ou en laboratoire — sulfonation, chromatographie d'adsorption, extraction, séparation par formation des complexes ou rectification — s'avèrent peu efficaces et impropres à l'usage industriel.

Lors de la sulfonation par l'acide sulfurique concentré les mercaptans, les sulfures, les thiophènes et certains composés aromatiques sont sulfonés et dissous dans l'acide sulfurique sous forme de sulfacides, en formant le *goudron acide*. Parallèlement à la sulfonation, il y a une oxydation partielle des mercaptans et des sulfures, les produits oxygénés se dissolvant ensuite dans le goudron acide. Ce procédé, suivi de rectification et de formation des complexes sur le chlorure mercurique, a permis d'isoler et d'identifier quelques sulfures aliphatiques et cycliques (thiophènes). Mais la sulfonation présente l'inconvénient de ne pas permettre de séparer les dérivés sulfurés des arènes contenus dans le concentré isolé. La plus grande partie des dérivés sulfurés sont oxydés et condensés en résines. Séparer les produits sulfurés du goudron acide est une tâche bien longue et laborieuse.

La chromatographie d'adsorption, largement utilisée pour séparer les composants hydrocarbonés du pétrole, s'est montrée mal adoptée à la séparation du concentré de composés sulfurés contenant des arènes. Même en répétant plusieurs fois le procédé chromatographique en phase gazeuse comme en phase liquide, on n'arrive pas à séparer les dérivés sulfurés des arènes.

L'extraction des dérivés sulfurés du pétrole à partir de distillats moyens par anhydride sulfureux liquide (au-dessous de 0 °C), aniline, éthylèneglycol ou diacétate d'éthylèneglycol ne donne pas non plus de bons résultats, car les arènes sont extraits en même temps que les composés sulfurés.

L'isolement des composés sulfurés à partir de différents combustibles liquides par formation des complexes avec les sels de métaux lourds ne conduit pas à un résultat meilleur. Les mercaptans des fractions essences, à masse moléculaire relativement faible, ainsi que les sulfures, sont aptes à former des complexes, insolubles dans les hydrocarbures, avec les ions métalliques lourds. On utilise à cet

effet les solutions aqueuses de chlorure ou d'acétate de mercure (II). Ces complexes, cristallisés ou amorphes (visqueux), sont ensuite traités au gazolène (pour éliminer les hydrocarbures), puis décomposés par l'acide chlorhydrique. Ce procédé, bien qu'il permette de débarrasser le pétrole non seulement des sulfures et des mercaptans, mais aussi d'autres types de composés sulfurés, n'est quand même pas sélectif. De plus, il est bien coûteux et laborieux au stade de formation des complexes comme à celui de séparation des produits après décomposition.

On voit donc qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de bonnes méthodes qui permettraient de dégager et de séparer les composés sulfurés contenus dans les pétroles. Or, ces composés, comme on va le voir, constituent une matière première précieuse aussi bien pour la synthèse organique que pour d'autres applications.

Ainsi, les mercaptans servent à régler la vitesse de polymérisation des caoutchoucs. Les aminothiols issus de mercaptans sont ajoutés aux polymères afin de les protéger contre l'oxydation et l'effet de radiation. Le di-*tertio*-butyl-3,5 hydroxy-4 benzylmercaptan est un bon additif antioxydant pour carburéacteur, plus efficace que l'ionol.

Les sulfures sont utilisés comme composants dans les synthèses de colorants, de médicaments et d'agents biologiques. Les produits d'oxydation des sulfures — les sulfoxydes, les sulfones et les sulfacides — sont appliqués comme solvants et comme agents d'extraction des métaux (Hg, Ag, Au, Pd, Pt, Ir) à partir de solutions aqueuses. La pétrochimie se sert du sulfolane (thiophanesulfone) pour extraire les arènes. Les sulfures et les sulfoxydes sont de bons inhibiteurs de corrosion des métaux, additifs antigrippage et antioxydants. On les emploie en outre en qualité d'agents de flottation, d'agents tensio-actifs, de plastifiants et aussi comme insecticides, désherbants et fongicides.

Le thiophène et ses dérivés sont utilisés en chimie organique pour effectuer diverses synthèses dans les conditions douces. On utilise les dérivés du thiophène pour synthétiser médicaments, additifs des combustibles et des huiles, substances de croissance, polymères à bonnes propriétés diélectriques et agents de blanchiment fluorescents.

Cette liste des matériaux très utiles tirés des composés sulfurés est loin d'être exhaustive. Les pétroles sulfureux et très sulfureux étant abondants, les réserves potentielles en produits sulfurés sont bien importantes. Pourtant, leur utilisation judicieuse n'est pas possible aujourd'hui faute de procédés rationnels de séparation. On ne peut non plus les laisser dans les fractions pétrolières utilisées comme combustible, pour les raisons données plus haut. On est donc obligé de les hydrogéner en hydrocarbures correspondants et sulfure d'hydrogène : c'est actuellement le principal procédé d'élimination des composés sulfurés. Le sulfure d'hydrogène est oxydé en soufre élémentaire ou en oxydes de soufre pour obtenir ensuite de l'acide sulfurique.

Les composés sulfurés du pétrole sont assez facilement hydrogénées avec rupture de la liaison entre les atomes de soufre et de carbone : l'énergie de cette liaison est inférieure d'une fois et demie à celle de la liaison C—C. De plus, dans le complexe catalytique à la surface de MoS_2 l'énergie de la liaison soufre—carbone est de 23 kJ/mol, ce qui est inférieur de 10 fois environ à l'énergie de la liaison C—C dans ce même complexe.

Les dérivés du thiophène sont les moins aisés à hydrogéner. L'hydrogénation du tétrahydrothiophène, des sulfures et des mercaptans est beaucoup plus facile. Ordinairement, le procédé est conduit en présence d'un catalyseur à l'aluminium-cobalt-molybdène à 340-420 °C et sous une pression de 2,5-6 MPa. Le mécanisme des réactions d'hydrogénation des composés sulfurés de différents types peut être représenté comme suit.

Dans les conditions douces sous basse pression les mercaptans sont hydrogénés en sulfures :

$$2RSH \xrightarrow{H_2} H_2S + RSR$$

Dans des conditions plus rigoureuses, l'hydrogénation se poursuit jusqu'aux hydrocarbures :

$$RSH \xrightarrow{H_2} RH + H_2S$$

A leur tour, les sulfures et les disulfures sont complètement hydrogénés d'abord en thiols, puis en hydrocarbures :

$$R'SSR'' \xrightarrow{H_2} 2RSH \xrightarrow{H_2} R''H + R'H + 2H_2S$$
$$2RSH \searrow R'SR'' + H_2S$$

L'hydrogénation des thiophènes suit le même schéma :

$$S \xrightarrow{H_2} S \xrightarrow{H_2} C_4H_9SH \xrightarrow{H_2} C_4H_{10} + H_2S$$

Pourtant, une étude récente a démontré que l'hydrogénation débute par l'attaque sur la liaison soufre—carbone engendrant le butadiène qui est ensuite hydrogéné en butylène et butane :

$$S \xrightarrow{H_2} CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + H_2S$$

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_2{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

L'hydrogénation sélective des composés sulfurés en présence d'arènes est relativement aisée, car les arènes sont beaucoup plus difficiles à hydrogéner que les composés sulfurés (ils sont pratiquement inaccessibles à l'hydrogénation industrielle). En revanche, les alcè-

nes sont sensiblement touchés par l'hydrogénation, car les énergies d'activation des composés sulfurés et des alcènes sont voisines.

Outre les essences, on soumet à l'hydroraffinage les diesel-oils, les carburéacteurs et certaines huiles de graissage. Dans ce cas, l'hydrogénation des alcènes est même désirable. Presque toutes les raffineries possèdent aujourd'hui des installations d'hydroraffinage destinées à débarrasser le pétrole des dérivés sulfurés.

10.4. Composés azotés

Les *composés azotés* sont contenus dans les pétroles enquantités bien faibles, si on les compare aux composés oxygénés ou sulfurés. Ainsi que les autres composés hétéroatomiques du pétrole, ils sont répartis entre les différentes fractions d'une façon inégale : en règle générale, plus de la moitié de ces substances est concentrée dans les résines et les asphaltènes.

Il y a deux catégories nettement distinctes de combinaisons azotées du pétrole suivant leurs propriétés chimiques : *bases azotées*, aisément séparables par l'action d'acides, et *composés azotés neutres* dont la séparation et l'identification sont une tâche difficile.

Les bases azotées les mieux étudiées sont les suivantes :

NH_2 aniline — N pyridine — N quinoléine

N acridine — N phénanthridine

Les dérivés de ces composés azotés sont représentés soit par leurs homologues alcoylés (principalement, méthylés ou éthylés), soit par des homologues alicycliques et aromatiques.

Il existe des pétroles où même les fractions blanches renferment des composés à deux azotes (type indolequinoléine ou carbazolequinoléine). On trouve des composés dont la molécule porte à la fois des atomes d'azote et de soufre (thioquinoléines) ou ceux d'azote et d'oxygène (hydroxypyridines, hydroxyquinoléines).

Les composés azotés neutres du pétrole sont représentés avant tout par des dérivés du pyrrole, de l'indole et du carbazole, ainsi que par

des amides. On n'a encore jamais identifié dans le pétrole des dérivés aliphatiques du pyrrole, bien qu'il y ait des hypothèses sur leur existence. Des dérivés aromatiques du pyrrole — indole, carbazole et leurs homologues — ont été trouvés et isolés du pétrole. Ainsi, les pétroles des Etats-Unis renferment les composés suivants:

HN — indole

NH — carbazole

NH — benzocarbazole

Le taux des dérivés du carbazole et du benzocarbazole devient plus important dans les fractions à point d'ébullition élevé (entre 450 et 540 °C) où ils constituent la majeure partie des composés azotés. De plus, les résidus pétroliers lourds contiennent des porphyrines, composés à quatre noyaux pyrroliques. Les porphyrines et les amides appartiennent aux composés résiduels que le pétrole avait hérité des restes végétaux.

On l'a déjà dit, la répartition des composés azotés dans les fractions pétrolières n'est pas égale. On ne dispose presque pas, aujourd'hui, de données systématisées relatives à ce problème. On sait que les fractions essences sont pratiquement dépourvues d'azote ou n'en renferment que des traces. La plus grande partie des composés azotés sont concentrés dans les fractions diesel-oil et gas-oil totales. Bestoujev a présenté la répartition des différents types de composés azotés dans les fractions du pétrole de Wilmington (*Tableau 10.8*).

Tableau 10.8

Répartition des composés azotés entre les fractions du pétrole du gisement de Wilmington

Fractions	Teneur en azote (% massiques)	Teneur de la fraction par rapport à l'azote total (% massiques)			
		bases pyridiques et quinoléiques	amides	pyrroles, etc.	carbazoles, etc.
Pétrole brut	0,64	31	5	9	55
300-350 °C	0,04	100	0	0	0
350-400 °C	0,15	53	7	13	27
450-500 °C	0,49	33	4	12	51
Résidu (au-dessus de 500 °C)	1,03	34	2	8	56

On y voit que les dérivés azotés sont surtout concentrés dans le résidu lourd après séparation des distillats bouillant au-dessous de 500 °C. Les substances azotées de ce résidu sont principalement des dérivés du carbazole et du pyrrole — composés neutres — alors que les bases azotées constituent environ un tiers de l'azote total du résidu. Cela est également vrai pour la fraction gas-oil lourde, tandis que la fraction 300-350 °C ne renferme que des bases azotées.

Dans les pétroles de l'Union Soviétique on a trouvé — et isolé en partie — quelques bases azotées. Ainsi, il a été démontré que les bases azotées de la fraction diesel-oil du pétrole d'Arlan sont constituées à 42 % par des dérivés quinoléiques dont beaucoup sont alicycliques, à 34 % par des alcoylanilines à substituants portés par un carbone (méthyl-2, -3, ou -4 aniline, éthyl-4 aniline, diméthyl-2,3, -2,4, -2,5, -2,6, -3,4 et -3,5 anilines), à 13 % par des cycloalcoylpyridines et à 3 % par des alcoylpyridines.

Tous ces produits ne sont pas encore utilisés en tant que matière première chimique, bien que beaucoup d'entre eux puissent servir de point de départ pour fabriquer médicaments et colorants, polymères et fibres synthétiques. Vu les immenses volumes du pétrole traité, on pourrait disposer de ces précieux produits de départ en quantités tout à fait suffisantes, même si leurs proportions dans le pétrole sont bien faibles. Quoiqu'il n'existe pas encore aujourd'hui de bonnes méthodes de séparation des combinaisons azotées en fractions étroites constituées de substances à composition et propriétés proches, on peut être sûr que de telles méthodes feront leur apparition dans un avenir pas trop éloigné et non seulement dans les laboratoires, mais aussi à l'échelle industrielle. Les progrès considérables réalisés dans la séparation d'autres mélanges organiques compliqués en constituent le gage.

Un type très intéressant de composés azotés du pétrole sont les *porphyrines*. Elles ont la même structure que le complexe porphyrique qui fait partie de la molécule de chlorophylle ou d'hème, mais à la place du magnésium (chlorophylle) ou du fer (hème), les complexes porphyriques du pétrole portent le vanadium ou le nickel. Les porphyrines pétrolières sont photoactives, capables d'accélérer les réactions d'oxydoréduction, c'est pourquoi on suppose qu'elles prennent une part active aux processus de disproportionnation de l'hydrogène au cours de la genèse du pétrole. Il est probable qu'une étude plus poussée de ces composés naturels permettra d'élargir nos connaissances sur l'origine du pétrole et, peut-être, dégager un nouveau type de catalyseurs à fonctions oxydoréductrices réversibles, aptes à accélérer certaines réactions comme le fait la chlorophylle dans les plantes vivantes.

Enfin, quelques autres dérivés plus simples du pyrrole, de l'indole et du carbazole entrent, selon toute probabilité, dans la composition des structures polynucléaires condensées. Ce sont des composés

neutres chimiquement inertes qui possèdent une bonne stabilité thermique. Ainsi, si lors de l'oxydation ozonisée des asphaltènes les atomes de soufre sont éliminés à 90 % environ, deux tiers des atomes d'azote restent dans le résidu non oxydé.

Les amides et autres dérivés d'acides aminés présentent un intérêt pour l'étude de la genèse du pétrole : on s'en occupe assez activement depuis quelque temps. On a constaté une certaine spécifité de la composition de ces substances par rapport aux peptides naturels. L'étude ultérieure des porphyrines, des dérivés d'acides aminés, des structures isoprénoïdes et des autres fragments résiduels de végétaux et d'animaux permettra de jeter un jour nouveau sur les processus de transformation des organismes vivants en pétrole et sur les transformations des composés pétroliers au cours de la genèse et aussi de prédire les modifications qu'ils subiront dans un traitement thermique ou catalytique.

10.5. Résines et asphaltènes

Ces substances n'appartiennent à aucune classe déterminée de composés organiques. C'est un mélange complexe de composés macromoléculaires de structure hybride, dont les molécules contiennent de l'azote, du soufre, de l'oxygène, ainsi que certains métaux. Les teneurs des pétroles en ces substances peuvent présenter des variations bien importantes : entre quelques dixièmes (pétrole de Markovo) et quelques dizaines (pétrole d'Outch-Kyzyl) pour cent (*Tableau 10.9*). Il existe en plus des pétroles lourds résineux composés à 10-50 % (massiques) de résines et asphaltènes : certains bruts du Kazakhstan, d'Asie centrale, de la République autonome des Komis, de Bachkirie, qui ne sont produits jusqu'ici qu'en quantités réduites.

Tableau 10.9

Caractéristiques physiques et chimiques de quelques pétroles soviétiques

Pétrole (gisement)	M	ρ_4^{20}	Composition élémentaire (% massiques)					C : H
			C	H	S	N	O	
Bavly	594	1,042	84,52	9,48	2,6	0,69	2,76	8,9
Romachkino	816	1,055	81,91	9,38		8,7		8,7
Touïmazy	725	1,042	84,10	9,80	4,00	2,1		8,6
Bitki	501	1,021	84,30	10,36	2,79	2,55		8,1
Sagaïdak	769	1,033	86,40	10,01	1,80	2,31		8,6
Radtchenskoïé	770	1,014	85,00	10,50	1,00	0,45	3,05	8,1
Nebit-Dag	644		84,99	9,98	0,82	4,21		8,5
Guiourguian	585	1,024	86,12	10,09	1,40	0,94		8,5
Sovetskoïé	1055		80,82	10,48	1,41	1,24	6,05	7,7
Samotlor	1367		83,54	9,68	2,02	1,60	3,16	8,2

Les pétroles récents de base aromatique sont les plus riches en ces substances. Les pétroles paraffineux, plus vieux, en renferment normalement beaucoup moins.

Il n'y a aucune limite nette dans la composition ou les propriétés qui séparerait les huiles polycycliques lourdes d'avec les résines et asphaltènes. Ces derniers ne sont donc subdivisés en différents groupes de composants que d'une manière conventionnelle. C'est encore en 1913 qu'il a été proposé de séparer les résidus pétroliers lourds à l'aide de la méthode de dissolution sélective. Cette méthode, légèrement modifiée, est utilisée jusqu'à nos jours.

En partant de la solubilité variable des composants des résines et asphaltènes dans différents solvants, on distingue usuellement leurs fractions suivantes: *carboïdes*, substances insolubles dans le sulfure d'hydrogène; *carbènes*, solubles dans le sulfure d'hydrogène, mais insolubles dans le benzène (et dans le tétrachlorure de carbone); *asphaltènes*, solubles dans les solvants précédents, mais insolubles dans les hydrocarbures saturés en C_5-C_8; *malthènes* qui sont solubles dans les hydrocarbures saturés C_5-C_8 à bas point d'ébullition.

Les malthènes sont un mélange de résines et d'huiles séparables par chromatographie d'adsorption sur silicagel. Dans ce cas, la fraction paraffino-naphténique est déplacée par un des hydrocarbures saturés (C_5-C_8), la fraction aromatique monocyclique par un mélange de cet hydrocarbure et de benzène (9 : 1), la fraction aromatique bicyclique par un mélange hydrocarbure saturé-benzène dans le rapport 8 : 2. Les résines sont déplacés par le benzène (résines benzéniques), ou par un mélange alcool-benzène dans le rapport 1 : 1 (résines alcool-benzéniques). Cette analyse exige un respect rigoureux des conditions requises : quantités de solvants, masse de l'échantillon, température et durée de la précipitation, conditions de filtration. Lors de la séparation chromatographique des malthènes, on a également à respecter un certain nombre de conditions relatives à la quantité de l'échantillon et du sorbant, l'activité du sorbant, le volume des éluants et la durée de leur passage à travers une colonne. Et même en remplissant toutes ces conditions, on n'arrive pas à obtenir une séparation suffisamment nette, car la composition et les propriétés de ces constituants ne présentent aucune distinction assez prononcée. Il est pourtant vrai qu'après une telle séparation en résines et asphaltènes, on obtient des fractions qui diffèrent sensiblement les unes des autres quant à leur masse moléculaire moyenne et leur composition élémentaire. On considère usuellement que dans la série génétique les résines ont leur place entre les huiles et les asphaltènes et qu'on y retrouve, dans une certaine mesure, les unités structurales caractéristiques de chaque pétrole donné. En passant des huiles aux résines et des résines aux asphaltènes, on voit augmenter le niveau de condensation des structures cycliques et le taux d'aromaticité.

Les huiles qui sont des produits commerciaux sont bien étudiées. On dispose actuellement de renseignements assez complets sur les asphaltènes. Au contraire, la composition et la structure des résines sont connues sensiblement moins bien. Ce fait serait dû à leur isolement bien peu aisé.

Résines. Comme on vient de le dire, l'usage veut qu'on applique le nom de *résines* aux composés isolés à partir de malthènes au moyen de la chromatographie d'adsorption. Ce sont des solides amorphes ou, moins souvent, des liquides peu mobiles très visqueux, d'une couleur plus ou moins brune. La densité des résines est un peu supérieure à l'unité, leur masse moléculaire varie entre 600 et 1000. Les principales caractéristiques physiques et chimiques des résines natives (naturelles) de quelques pétroles soviétiques sont regroupées dans le *Tableau 10.9*.

La masse moléculaire moyenne des résines les place dans une position intermédiaire entre les huiles et les asphaltènes, ce qui est une des preuves de leur origine commune. Des études récentes, surtout celles utilisant la chromatographie par perméation de gel, ont montré que les masses moléculaires des asphaltènes varient entre 700-900 et 40 000 et celles des huiles atteignent 1000 et plus.

Altgelt communique ses résultats intéressants obtenus par traitement chromatographique d'adsorption sur silicagel des fractions tireés par chromatographie par perméation de gel à partir des résidus lourds (goudrons) d'un pétrole du Venezuela. Il a obtenu trois fractions de résines, extraites respectivement par le pentane, le cyclohexane et un mélange benzène-méthanol (9 : 1). Ces fractions correspondent approximativement à la fraction alcanocyclanique et aux mélanges d'huiles aromatiques avec des résines benzéniques et avec des résines alcool-benzéniques.

La première fraction extraite par le pentane (alcanocyclanes) contenait, par rapport à la masse totale du goudron : 0,6 % (massiques) de composés de masse moléculaire 2500, 3,6 % de 950 et 0,6 % de 550.

La deuxième fraction extraite par le cyclohexane (huiles aromatiques-résines benzéniques) renfermait, toujours par rapport au goudron total : 0,4 % (massiques) de composés de masse moléculaire 2000-2500, 1,0 % de 750, 1,4 % de 560.

La troisième fraction extraite par un mélange benzène-méthanol (huiles aromatiques-résines alcool-benzéniques) avait 0,6 % (massiques) de composés de 2000, 1,6 % de 800, 1,4 % de 650. En outre, il y avait 13,6 % (massiques) de toutes les trois fractions de masse moléculaire 700 et 0,6 % de masse moléculaire 15 000.

La masse moléculaire moyenne de toutes les trois fractions (ainsi que des deux dernières) ne dépasse pas les limites précitées égales à 600-1000.

Ainsi, la masse moléculaire ne peut servir de critère pour une ca-

ractérisation complète des résines. Pourtant, sa valeur moyenne permet. dans une certaine mesure, de se rendre compte de la taille prépondérante des molécules des matières résineuses du pétrole.

Selon certains auteurs, les résines seraient exclusivement des composés hétéroatomiques, la présence dans leur composition de molécules d'hydrocarbures étant peu probable. Mais cette hypothèse est difficile à prouver, car la séparation des composés hétéroatomiques et des hydrocarbures au moyen de la chromatographie d'adsorption est une tâche bien laborieuse et parfois même impossible du fait des propriétés de sorption très voisines des arènes bi et polycycliques et des dérivés sulfurés et azotés.

Malgré les variations de la nature des pétroles suivant les gisements, les teneurs des résines en carbone et hydrogène ne dépassent pas des limites relativement étroites (% massiques): pour C entre 79 et 87, pour H entre 9 et 11. Le rapport des masses C : H = 7,7 à 8,9. Par leurs teneurs en carbone les résines sont proches des asphaltènes, mais elles renferment plus d'hydrogène (plus 1-2 % massiques).

Dans les résines de gisements différents, les taux des hétéroatomes ne sont pas les mêmes. Ainsi, la teneur en oxygène peut varier entre 1 et 5-7 % (massiques), en soufre entre quelques dixièmes et 7-10 %, en azote entre quelques centièmes et 2 % ou plus. Les substances résineuses des pétroles renferment souvent certains métaux: Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co, etc. Les résines sont principalement composées de corps neutres. Les produits acides sont surtout représentés par des acides asphaltogéniques.

Le squelette carboné des molécules de résines est formé par des systèmes cycliques condensés pouvant contenir 5 ou 6 cycles, dont 2 à 4 aromatiques. Les résultats de l'étude des pétroles soviétiques sont en bonne correspondance avec les résultats de chercheurs étrangers. Ainsi, dans une molécule « moyenne » de résines des pétroles vénézuéliens il y a 2 cycles aromatiques et 3 alicycliques. Dans cette molécule, le carbone est réparti de la façon suivante: carbone des cycles aromatiques: 24,4; carbone des noyaux alicycliques: 25,4; carbone des substituants méthyles portés par les noyaux aromatiques (carbone benzylique) : 9,8 ; carbone des substituants alcoyles : 40 % (massiques).

La plupart des hétéroatomes entrent dans la composition des structures cycliques, alors qu'une minorité insignifiante sert à former des ponts entre différents fragments structuraux des molécules. Ce fait a été confirmé à l'aide d'une hydrogénation sélective des substances résineuses de pétroles divers. Les produits qui résultent d'une telle hydrogénation ont des masses moléculaires proches des résines initiales.

Plus la masse moléculaire des résines alcool-benzéniques est élevée, moins elles contiennent de soufre et d'azote, alors que la teneur en oxygène va croissant.

La majorité des auteurs pensent que le soufre fait partie des substances résineuses du pétrole sous forme de cycles thiophéniques et tétrahydrothiophéniques condensés avec des noyaux alicycliques et aromatiques. L'azote est avant tout représenté par des dérivés du pyrrole (y compris des complexes porphyriques) condensés avec des fragments cycliques de molécules. Les complexes porphyriques sont particulièrement responsables de la présence de métaux dans les résines.

On suppose que les molécules des résines pétrolières contiennent le plus souvent deux hétéroatomes différents: oxygène et soufre, oxygène et azote. La présence d'un ou de trois hétéroatomes est moins probable.

Jusqu'à présent, on n'a pas accordé une attention suffisante à l'étude de la composition et de la structure des résines. La séparation des résines à l'aide de solvants de polarités différentes (benzène, acétone, éthers divers, alcools, phénol) n'a pas encore fourni assez de données sur leur composition. Une information plus complète sera, probablement, obtenue en appliquant tout un ensemble de méthodes instrumentales d'analyse physico-chimique.

Depuis longtemps déjà, on essaie de créer un modèle de structure d'une molécule « moyenne » de résines. Ainsi, Serguienko citait les versions suivantes des modèles « moyens » connus vers 1964:

$R = C_5H_{11}$

La récente méthode d'analyse structurale intégrale permet de calculer les paramètres structuraux d'une molécule « moyenne » de composés macromoléculaires du pétrole en partant des données expérimentales sur la masse moléculaire, la composition élémentaire, la répartition des atomes d'hydrogène entre les différents groupes structuraux (spectroscopie RMP), ainsi que sur la teneur en carbone des groupes structuraux aromatiques et le rapport groupes CH_2/groupes CH_3 (spectrométrie IR) et en utilisant certaines suppositions théoriquement justifiées. Il existe plusieurs versions de l'analyse intégrale qui utilisent des données expérimentales de départ et des hypothèses théoriques quelque peu différentes. Cette analyse a permis de constater que les molécules de tous les composés macromoléculaires du pétrole (huiles, résines, asphaltènes) sont construites selon un principe unique.

La base de la molécule est constituée par un noyau polycyclique condensé composé de cycles aromatiques et cyclaniques (hexagonaux pour la plupart) et d'hétérocycles sulfurés ou azotés. Sur sa périphérie, ce noyau porte des substituants alcoyles courts (jusqu'à trois ou quatre carbones). C'est ce qu'on appelle d'habitude fragment structural de molécule. La molécule d'un composé macromoléculaire du pétrole peut comprendre soit un seul (huiles et certaines résines), soit plusieurs fragments (résines et asphaltènes).

Le noyau du fragment renferme ordinairement 4 à 6 cycles, dont 1 à 4 aromatiques. La compacité du noyau (cata ou péricondensation) ainsi que le nombre et la longueur des substituants alcoyles varient suivant la nature du pétrole.

Pour chaque pétrole, en passant des fragments moléculaires d'huiles aux fragments moléculaires de résines et d'asphaltènes, on voit croître le nombre de cycles aromatiques (de 1 à 4) avec une certaine diminution parallèle du nombre d'alcoyles de substitution.

Selon les résultats de l'analyse structurale intégrale, les molécules de résines alcool-benzéniques sont constituées, dans la plupart des cas, par un seul fragment ayant un taux élevé des cycles aromatiques et un nombre relativement important de substituants alcoyles. Ces alcoyles peuvent inclure des fonctions oxygénées responsables de la haute polarité des résines alcool-benzéniques. La formule structurale moyenne statistique d'une molécule de résines alcool-benzéniques du goudron du pétrole de Romachkino a la forme

Cette formule de structure ne représente que le squelette carboné de la molécule, les substituants étant disposés de façon arbitraire, et les hétéroatomes non représentés (ces derniers sont 2-2,5 par fragment ou par molécule, comme c'est le cas).

Les molécules de résines benzéniques sont moins aromatisées et moins alcoylées. Elles comprennent près de deux fragments. Le fragment moléculaire des résines benzéniques du même goudron se présente comme suit :

Ici les alcoyles sont également placés au hasard. On n'a pas non plus représenté les hétéroatomes qui sont 1,2-1,3 par fragment.

Les propriétés chimiques des substances résineuses du pétrole ne sont connues que d'une façon très générale. Elles sont aisément oxydées par l'oxygène de l'air même à la température normale, en se condensant en asphaltènes. En l'absence d'air, leur transformation en asphaltènes a lieu à 260-300 °C. Notons à propos que ce détail rend bien difficile la détermination de la teneur réelle des pétroles en résines. Lors de la distillation primaire, la température de l'alambic est souvent supérieure à 300 °C, une partie des résines étant ainsi transformée en asphaltènes ou en produits intermédiaires dont les molécules n'ont plus la même composition et structure que celles des résines initiales.

Les résines sont faciles à sulfoner, passant dans une solution d'acide sulfurique : c'est le principe du procédé d'épuration à l'acide sulfurique appliqué aux combustibles et aux huiles et de la méthode analytique de détermination des résines totales.

Les résines de pétrole forment des complexes avec les chlorures métalliques, l'acide phosphorique et autres réactifs. La détermination analytique des composés sulfurés et azotés des résines est basée sur leur aptitude à réagir avec le tétrachlorure de titane.

Les résines ont, pour l'instant, bien peu d'applications industrielles. Il paraît qu'il est possible de les utiliser comme liant dans la fabrication de linoléum et de panneaux en amiante-résine ou comme agents tensio-actifs pour la production de bitumastic à froid. Les ré-

sines introduites dans le bitume améliorent sa plasticité et son adhésion.

Compte tenu de la forte teneur potentielle du pétrole en substances résineuses, ainsi que du fait que l'industrie utilise de plus en plus souvent des pétroles résineux lourds, l'attention des chercheurs du monde entier est attirée ces dernières années à l'étude de la composition chimique et des propriétés de ce constituant du pétrole. Pour l'instant, ces efforts s'appliquent surtout à la «destruction» des résines: leur transformation en produits pétroliers traditionnels plus légers, effectuée ordinairement par le biais du craquage hydrogénant. Il est pourtant certain qu'une étude plus approfondie des matières résineuses dégagera d'autres voies de leur utilisation rationnelle. Les résines comportent certaines substances à fort effet antiseptique. Les matériaux d'étanchéité additionnés de ces substances seront beaucoup plus résistants à la destruction par bactéries. L'isolement de complexes porphyriques à partir de résines de pétrole fournira à l'industrie un nouveau type de catalyseurs bien efficaces.

Asphaltènes. On ne peut séparer les *asphaltènes* contenus dans des mélanges complexes (pétrole, goudron, bitume) qu'en les dissolvant. Le rendement et la composition des asphaltènes dépendent donc dans une large mesure de la nature du solvant et des conditions de la séparation. Ainsi, selon Pfeiffer, le traitement du bitume d'un pétrole mexicain fait précipiter 33,5 % d'asphaltènes par rapport à la masse totale du bitume, s'il est effectué au pentane; 32,2 %, si l'on utilise le triméthyl-2,2,4 pentane (isooctane); 25,7 % pour le heptane; 23,6 % pour le nonane et 0 % pour le cyclohexane. Pfeiffer recommande donc d'indiquer non seulement la teneur en asphaltènes, mais aussi le solvant qui a été utilisé pour les séparer: par exemple, asphaltènes pentaniques, asphaltènes heptaniques, asphaltènes pétroléiques.

Les asphaltènes précipités à partir du pétrole ou de ses résidus lourds à l'aide d'alcanes normaux (C_5 à C_8) sont des solides amorphes qui passent à l'état plastique visqueux à 200-290 °C et se décomposent à 290-300 °C dégageant des produits liquides et gazeux, ainsi qu'un résidu solide dit de coke.

Les asphaltènes sont les composants pétroliers de la masse moléculaire la plus élevée, sensiblement supérieure à la masse moléculaire moyenne des résines (2000-4000). Pourtant, la méthode même de leur séparation ne prévoit pas le fractionnement suivant la masse moléculaire.

Peuvent être insolubles dans les hydrocarbures précités aussi bien des composés à une masse moléculaire relativement élevée, s'ils sont hautement aromatiques, que des composés relativement bas-moléculaires, porteurs de fonctions polaires. Ce phénomène a été observé en soumettant les asphaltènes à une séparation par chromatographie sur gel et à l'extraction par une large gamme de solvants de

polarités différentes. Un autre facteur qui complique encore plus la détermination de la masse moléculaire moyenne des asphaltènes est la tendance prononcée de leurs molécules à s'associer, ce qui fait que la masse moléculaire des mêmes asphaltènes, déterminée par des méthodes différentes, peut présenter des écarts de plusieurs ordres de grandeur.

On trouvera ci-dessous les valeurs de la masse moléculaire des asphaltènes déterminées à l'aide des méthodes différentes.

	M
Méthode viscosimétrique	700 à 4 000
Méthode cryométrique	600 à 6 000
Méthode ébullioscopique	2 500 à 5 000
Méthode du film monomoléculaire . .	80 000 à 140 000
Ultracentrifugation	19 000 à 46 000
Pression osmotique	42 000 à 80 000

Outre la tendance à s'associer que manifestent les molécules d'asphaltènes, cette divergence de résultats entre les trois premières et les trois dernières méthodes s'explique par la différence de principe qu'elles présentent. Si les premières sont basées sur la mesure des propriétés des solutions en fonction du nombre de molécules dissoutes dans l'unité de volume du solvant, les dernières partent de l'effet de la taille des molécules sur la variation du paramètre mesuré.

Malgré la grande diversité des pétroles, la teneur des asphaltènes en carbone et en hydrogène varie bien peu : entre 80 et 86 % (massiques) pour le carbone et entre 7,3 et 9,4 % (massiques) pour l'hydrogène. Le rapport C : H est aussi relativement constant (9 à 11). Les variations de la teneur en hétéroatomes sont considérablement plus importantes. D'après Serguienko, les asphaltènes peuvent contenir, suivant la nature du pétrole, entre 1 et 9 % (massiques) d'oxygène, 0 à 9 % de soufre, 0 à 1,5-3,0 % d'azote. Des méthodes d'analyse chimiques et spectrales ont montré que l'oxygène des asphaltènes entre dans la composition des groupes hydroxyles, carbonyles, carboxyles ou esters. Dans les asphaltènes natifs, on trouve surtout des hydroxyles et des carbonyles : jusqu'à 80 % (massiques). Les asphaltènes des bitumes oxydés sont caractérisés par la prédominance des groupes esters : environ 60 % (massiques) de l'oxygène total. Certains auteurs pensent que le soufre fait partie des ponts sulfures liant les fragments moléculaires d'asphaltènes. D'autres, dont Serguienko, sont d'avis que les atomes de soufre sont inclus dans les éléments structuraux cycliques comportant un noyau thiophénique ou tétrahydrothiophénique. Les méthodes spectrales ont également mis en évidence la présence de composés cycliques à groupe sulfoxy.

Les atomes d'azote ne se rencontrent que dans les structures cycliques à cycles pyridiques ou pyrroliques, ces dernières ayant le plus souvent la forme de complexes porphyriques du vanadium ou du nickel.

La composition élémentaire des asphaltènes de quelques pétroles est donnée dans le *Tableau 10.10*.

Pendant longtemps, on a déterminé la composition chimique des asphaltènes à l'aide de la méthode densimétrique proposée par Van Crevelen pour déterminer la structure des charbons. La détermination se fait à partir de données sur la composition élémentaire et

Tableau 10.10

Composition élémentaire des asphaltènes natifs de quelques pétroles

Pétrole (gisement)	Teneur en asphaltènes (% massiques)	Eléments (% massiques)					C : H (masses)
		C	H	S	N	O	
Bavly	2,0	83,5	7,76	3,78	1,15	3,81	10,8
Romachkino	3,8	83,66	7,87	4,52	1,19	2,76	10,6
Touïmazy	3,9	84,40	7,87	4,45	1,24	2,04	10,1
Bitki	2,2	85,97	8,49	1,65	0	3,99	10,1
Sovetskoïé	1,4	83,87	8,67	1,64	1,56	4,62	9,4
Samotlor	1,4	85,93	9,19	1,76	1,69	2,43	9,3

la densité, à l'aide de calculs empiriques. Il existe des abaques permettant de déterminer certains paramètres structuraux, tels que le degré d'aromaticité, le nombre de carbones des systèmes cycliques et des chaînes alcoylées, le nombre de cycles d'une molécule « moyenne », le nombre de noyaux aromatiques et alicycliques. Ainsi que toute méthode empirique, la densimétrie est basée sur une série d'admissions et ne donne que des résultats approchés.

Le développement récent des méthodes instrumentales d'analyse physico-chimique a donné la possibilité d'appliquer à l'étude de la structure chimique des asphaltènes tout un ensemble de méthodes: spectroscopie IR et UV, RMP et RMN, étude aux rayons X, microscopie électronique et spectrométrie de masse. Cette étude d'ensemble de la structure moléculaire des asphaltènes a permis d'élargir de façon considérable les connaissances sur la structure d'une molécule moyenne d'asphaltènes et d'expliquer avec plus de certitude leurs propriétés chimiques.

L'étude aux rayons X a mis en évidence l'existence de faibles propriétés cristallines chez les asphaltènes isolés du pétrole (goudrons, bitumes). Un examen plus attentif a montré que la structure des asphaltènes était caractérisée par la présence de systèmes polycycliques bidimensionnels bien prononcés formant des plans: « couches » ou « lamelles ». Le diamètre de ces couches avait d'abord été estimé à 0,85-1,50 nm. Selon des données plus récentes, il est de 3,0 à 5,0 nm. La forme des couches serait allongée, d'une longueur de 5,0 et d'une largeur de 1,0 à 1,2 nm (fig. 10.1).

Fig. 10.1. Modèles hypothétiques de la structure des molécules de composés macromoléculaires du pétrole et de leur liaison génétique

Les couches polynucléaires sont disposées parallèlement les unes aux autres, formant des structures cristalloïdes (paquets) larges de 1,6 à 2,0 nm, ce qui correspond à 5 ou 6 couches. La distance séparant les couches est de 0,355-0,37 nm.

Les structures condensées polynucléaires à substituants alcoyles sont liées entre elles par des ponts alcoyles. Les fragments alcoylés de molécule d'asphaltènes ont un caractère saturé. Ils sont séparés par une distance allant de 0,55 à 0,6 nm.

Ainsi, la structure cristalloïde des asphaltènes rappelle le réseau cristallin du graphite par la présence de plans (couches) ordonnés en deux dimensions, mais l'absence de l'ordonnancement tridimensionnel des couches les unes par rapport aux autres la distingue nettement du réseau du graphite. Un tel système d'ordre est dit *turbostatique*. Il est caractéristique non seulement des asphaltènes, mais aussi des houilles et des lignites, du coke et d'autres formations carbonées.

La différence entre les deux types de structures persiste au niveau des couches mêmes. Si dans le graphite les couches de base sont représentées par des carbones condensés formant un réseau plan (coplanaire) composé de cellules hexagonales, la couche d'asphaltènes est un système polycyclique de noyaux aromatiques et alicycliques. Les fragments aromatiques condensés ne comportent pas plus de 5 ou 6 cycles.

On a pu effectuer une étude plus détaillée de la structure moléculaire des asphaltènes en appliquant les méthodes de RMP, de RMN et la spectroscopie IR. L'utilisation simultanée de ces procédés a permis de constater que toute une série d'asphaltènes tirés de pétroles soviétiques ou étrangers sont caractérisés par le fait que la moitié environ de leurs atomes d'hydrogène font partie de groupes méthylènes et méthényles, 15 à 22 % de groupes méthyles et seulement 8 à 10 % de structures aromatiques.

La répartition des carbones témoigne également d'une aromaticité peu élevée. Le carbone des structures aromatiques des asphaltènes constitue entre 31,2 et 57,5 % de sa quantité totale, le taux du carbone méthylénique s'élevant à 23-24 % et celui de carbone méthylique à 10 % au maximum.

Il est beaucoup plus difficile de déterminer la part des structures alicycliques que celle des structures aromatiques ou alcoylées des asphaltènes. Les résultats disponibles sont assez contradictoires. Si, pour quelques auteurs, les taux du carbone alicyclique varient entre 6 et 56 %, pour d'autres ces variations ne dépassent pas 20 et 34 %.

La molécule d'asphaltène est donc un système constitué de noyaux aromatiques et alicycliques condensés qui portent des substituants alcoyles divers.

Une séparation d'asphaltènes par chromatographie sur gel qui visait à obtenir des fractions plus étroites en masse moléculaire, ainsi qu'une séparation par solvants ont démontré que les différents fractions présentent à peu près la même répartition du carbone et de l'hydrogène suivant les types d'éléments structuraux. Par conséquent, l'augmentation de la masse moléculaire des asphaltènes ne s'accompagne pas d'une aromaticité ou d'un niveau de condensation

plus élevés : c'est le nombre de fragments de structures voisines qui croît dans ce cas.

Bien que les pétroles et les résidus pétroliers lourds soient très divers, on observe une certaine uniformité des structures d'une molécule asphalténique « moyenne ». C'est depuis longtemps qu'on essaie de représenter la structure hypothétique de cette molécule. On trouve chez Serguienko une structure schématisée de molécules d'asphaltènes en liaison génétique avec les autres composés macromoléculaires des pétroles : huiles et résines (v. fig. 10.1).

Les données les plus récentes de l'analyse structurale intégrale indiquent que les fragments d'asphaltènes (cela est également vrai pour les autres composés macromoléculaires du pétrole) renferment des structures condensées plus petites, constituées normalement par cinq ou six cycles, le nombre de cycles aromatiques n'étant jamais supérieur à 3 ou 4. Ainsi, le fragment structural asphalténique du goudron du pétrole de Romachkino est un système condensé composé de 5 anneaux, dont trois aromatiques et deux cyclaniques, à substituants alcoyles :

La molécule moyenne statistique d'asphaltènes du goudron du pétrole de Romachkino est constituée de 4 ou 5 fragments de ce type, orientés les uns par rapport aux autres comme il est montré sur la figure 10.1.

La polymolécularité des asphaltènes découle des résultats de leur étude à l'aide de la précipitation fractionnée et de la séparation par chromatographie sur gel, accumulés à ce jour. Mais, selon les données disponibles actuellement, cette polymolécularité serait principalement due non à l'augmentation de la taille des fragments, mais à l'accroissement de leur nombre dans la molécule.

Il est intéressant de noter que les dimensions des molécules moyennes statistiques d'asphaltènes calculées à l'aide de l'analyse structurale intégrale retrouvent de façon satisfaisante les résultats relatifs aux dimensions des molécules d'asphaltènes que l'on a obtenu par une étude aux rayons X.

Des renseignements récents sur la taille des molécules d'asphaltènes qui découlent d'une étude faite au moyen de la microscopie électronique et de la méthode de diffusion à petits angles des rayons X indiquent également que la majeure partie des molécules d'asphaltènes (complexes moléculaires) ont une taille comprise entre 2,0 et 3,0 nm, alors que les formations plus grosses, de l'ordre de 10 nm, sont mille fois moins fréquentes.

D'après les données de la microscopie électronique, le diamètre moyen des particules (molécules) d'asphaltènes présente une dispersité plus ou moins grande suivant la nature des pétroles (entre 1,0 et 3,0 nm, avec le maximum égal à 2,0 nm pour le pétrole de Bucksterville et celui du gisement de Santiago et entre 2,0 et 7,0-8,0 nm avec le maximum de 4,0 nm pour les goudrons du pétrole de Boscan).

Les moyens d'analyse actuels ne permettent pas de déterminer avec certitude la position des hétéroatomes au sein des fragments structuraux. Les méthodes fonctionnelle et spectrale n'indiquent que les éléments structuraux (cycliques ou aliphatiques) hébergeant ces atomes, sans préciser dans quelle partie du fragment ils sont disposés. On ne sait pas non plus de façon certaine, dans quelles combinaisons entrent les métaux.

Les centres polaires dus aux hétéroatomes et aux systèmes conjugués (électrons des fragments aromatiques) sont responsables de la tendance à s'associer que les molécules d'asphaltènes manifestent même dans des solutions diluées. Les asphaltènes gardent cette aptitude au sein du pétrole. Si les résidus pétroliers lourds présentent une concentration en asphaltènes suffisamment élevée — 4 % massiques ou plus, — ces derniers forment un système colloïdal qui détermine la viscosité du produit pétrolier.

Les asphaltènes sont chimiquement actifs. Ils entrent aisément en réactions d'oxydation, de sulfonation, d'halogénation, de nitration. Leur hydrogénation est un peu moins aisée. Ils peuvent former des complexes avec les chlorures métalliques et l'acide orthophosphorique. Ils participent également aux réactions de chlorométhylation et de condensation avec l'aldéhyde formique.

Déja à l'époque où l'étude des asphaltènes ne faisait que commencer, on s'était aperçu que, soumis à l'action de la lumière et de l'air, les asphaltènes, oxydés, cessaient d'être solubles dans le benzène et le chloroforme, se condensant en *carbènes*.

En soumettant les asphaltènes à l'*action d'oxydants divers* (acide nitrique, dichromate et permanganate de potassium, peroxyde de sodium, peroxyde d'hydrogène, ozone, mélange oxygène-air, air en milieu alcalin), on voit se former arènes, cétones et acides. Après oxydation, il y a moins de noyaux aromatiques et alicycliques, ainsi que de chaînes alcoylées longues, et plus de groupes méthyles, bien que le taux de substitution des aromatiques varie peu. Lors de l'oxyda-

tion, la conversion du produit initial est de l'ordre de 20 à 40 % (massiques).

L'*oxydation* n'est aisée qu'en présence d'un solvant. La composition des produits d'oxydation varie considérablement suivant la nature des asphaltènes de départ. Le *Tableau 10.11* présente les données sur l'oxydation des substances résineuses et asphalténiques par l'oxygène de l'air. Indépendamment du procédé d'oxydation. les produits qui en résultent sont essentiellement des acides. Comme le montre le *Tableau 10.11*, plus la teneur en aromatiques de la matière

Tableau 10.11

Produits résultant de l'oxydation des substances résineuses et asphalténiques en milieu eau-soude caustique

Produit de départ	Rendement en acides par rapport au produit initial (% massiques)			
	insolubles dans l'eau	hydrosolubles	benzène-carboxyliques	volatils avec vapeur d'eau
Asphalte de désasphaltage du goudron	1.4	43,0	17,3	15,3
Résine lourde de pyrolyse	3.3	69,4	43,3	6,3
Résidu de craquage	4.7	51,8	32,8	12,8

de base est élevée (la résine de pyrolyse et le résidu de craquage), plus le rendement en acides benzène-carboxyliques précieux est important.

Lorsque les asphaltènes sont oxydés par de l'acide nitrique concentré, il y a parallèlement nitration des structures aromatiques. Les produits de la réaction sont constitués à 65 % (massiques) par des composés solubles en milieu alcalin et à 30 % par des hydrosolubles.

L'*halogénation* des asphaltènes se fait le plus souvent par du chlore gazeux ou combiné. La bromation ou l'iodation des asphaltènes sont peu fréquentes. Les asphaltènes sont halogénés en solution dans le tétrachlorure de carbone. La chloration de la solution d'asphaltènes a lieu déjà à la température ambiante, jusqu'à 37 % de chlore étant absorbé pendant la première demi-heure. Les rapports H : C dans le produit de départ et (H + Cl) : C dans le produit final demeurent constants, ce qui indique que l'hydrogène est substitué par le chlore d'abord dans les substituants alcoyles et puis, 4 à 8 h plus tard, dans les fragments aromatiques d'asphaltènes.

Si on accroît la température, il y a déshydrochloruration avec une condensation partielle de la structure. Cela correspond à une moindre solubilité dans le tétrachlorure de carbone. Les produits ainsi

obtenus sont utilisables, après amination, comme échangeurs d'ions, inhibiteurs de corrosion ou comme additifs aux bitumes routiers améliorant leur adhérence aux matériaux minéraux.

La *chloration* au moyen de chlorures d'aluminium, de cuivre, de fer et d'autres métaux est également opérée dans du tétrachlorure de carbone à 79 °C. La réaction prédominante est en l'occurrence la substitution de l'hydrogène du noyau aromatique par le chlore. Parallèlement, il y a désalcoylation et disproportionnation, déshydrochloruration et condensation avec formation de complexes insolubles, surtout avec le chlorure ferrique. Il y a aussi, probablement, fixation du chlore à l'emplacement des doubles liaisons du noyau aromatique.

A la différence de la chloration, la bromation se déroule dans tous les cas en tant qu'une réaction de substitution : les rapports H : C de l'asphaltène initial et (H + Br) : C du produit final sont égaux. Par contre, l'iodation s'accompagne toujours d'une perte d'hydrogène, car un processus de déshydroiodation a alors lieu.

Ainsi que la chloration, la *sulfonation* des asphaltènes fait depuis assez longtemps l'objet d'étude. Dans notre pays, c'est Antonichine qui a consacré un effort considérable à ce problème. Il a établi les conditions optimales du procédé (consommation de l'oléum à 20 % : 4 g/g de produit de départ ; 100 °C ; durée de la sulfonation : 2 h), lorsqu'on vise à obtenir des produits échangeurs d'ions. Les réactions de sulfonation s'accompagnent d'oxydation destructive des chaînes alcoylées latérales et des fragments alicycliques avec formation de groupes carboxyliques et phénoliques. En diminuant la concentration de l'acide sulfurique on favorise le déroulement de la réaction d'oxydation. En solution dans le tétrachlorure de carbone il y a également déshydrogénation des noyaux alicycliques en aromatiques et condensation oxydante des produits sulfonés.

L'objectif principal de l'*hydrogénation* des asphaltènes « à l'état pur » est la détermination de leur structure. On utilise à cet effet soit des catalyseurs relativement doux, comme le nickel Raney, soit des catalyseurs durs d'hydrogénation destructive à base de titane, de thorium, de zirconium, etc. Pourtant, les fragments qui résultent de l'hydrogénation destructive ne fournissent pas une information suffisante sur la structure des molécules initiales d'asphaltènes.

L'introduction de groupes chlorométhyles dans les molécules d'asphaltènes, proposée par Pokonova, donne un produit renfermant jusqu'à 30 % (massiques) de chlore actif. Comme catalyseurs on peut utiliser les chlorures métalliques dont le meilleur est le chlorure ferrique.

A peu près dans les mêmes conditions et sur les mêmes catalyseurs, les *asphaltènes chlorométhylés* réagissent sur le chlorure de phosphore (III) donnant des produits phosphorylés qui se transforment après hydrolyse en échangeurs cationiques phosphatés.

Par action des asphaltènes chlorométhylés sur des amines primaires, secondaires ou tertiaires on obtient des anionites de basicité faible ou forte.

Les résines échangeuses d'ions obtenues par ces procédés possèdent de meilleures caractéristiques dynamiques et cinétiques que les ionites industrielles utilisées actuellement.

Une autre application possible des asphaltènes chlorométhylés est leur emploi en qualité d'agents de vulcanisation sans soufre des caoutchoucs non saturés. Les vulcanisats ont une bonne stabilité thermique. De plus, les produits de chlorométhylation des asphaltènes sont utilisables en tant que liants dans la fabrication de divers matériaux de construction.

La condensation des asphaltènes avec l'aldéhyde formique en présence d'acide sulfurique fournit des substances (formolithes) qui ont une structure macroporeuse. Une phosphorylation ou une amination ultérieure conduit à des échangeurs d'ions à surface développée (jusqu'à 35-40 m^2/g). Ces produits se caractérisent par une bonne radiorésistance : on peut les employer pour l'extraction et la décharge terrestre des déchets radioactifs.

Soumis à un traitement thermique, les asphaltènes, grâce à leur structure hybride, fournissent une proportion élevée du coke finement poreux qui est un excellent sorbant. Ces sorbants à volume développé des micropores et à bonne résistance mécanique sont sélectifs vis-à-vis des molécules de taille critique entre 0,2 et 0,6 nm. Leur pouvoir de clarification est aussi bon que celui des charbons industriels.

En dehors de leur emploi comme produits de départ des transformations chimiques, les asphaltènes sont utilisables pour extraire certains métaux rares et nobles à partir de milieux dilués, comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire d'une série de polymères, catalyseurs d'hydrogénation, additifs élevant le point de fusion des bitumes, calorifuges pour tuyauteries, etc.

Si, jusqu'à présent, l'industrie n'a fait qu'un usage restreint des asphaltènes, c'est qu'il n'existait pas de procédés industriels de leur séparation. Le centre d'études BachNII NP a mis au point un procédé de désasphaltage par essence des résidus pétroliers qui permet de fabriquer du concentré asphalténique à l'échelle industrielle.

Si l'utilisation chimique des asphaltènes tirés du pétrole ne fait que ses premiers pas, l'application de leurs concentrats mélangés à des huiles et des résines date de plus de cinq millénaires. Ces concentrats sont les *asphaltes naturels*, ainsi que les résidus de la distillation sous vide des pétroles : *goudrons* et *bitumes*.

Les asphaltes sont le premier produit pétrolier que l'homme utilisa comme matériaux de construction : les Babyloniens et les Romains s'en servaient en qualité de liant et d'hydrofuge pour la construction de leurs bâtiments et aqueducs. L'ancienne Egypte leur trouva

aussi un autre emploi : les bitumes servaient à embaumer les cadavres.

Aujourd'hui, la production de bitumes dans les pays développés est comparable aux volumes de production des autres produits chimiques d'origine pétrolière : son taux atteint 3 à 6 %. Leurs applications sont diverses. Ce sont, avant tout, les liants pour travaux routiers, les matériaux de liaison et d'étanchéité pour couvertures, isolation hydrofuge des fondations des bâtiments et des ouvrages hydrauliques. Les bitumes protègent contre la corrosion les constructions en métal, servent à isoler câbles électriques, accumulateurs, piles sèches, entrent dans la composition de quelques caoutchoucs, vernis thermostables, etc.

Les asphaltes naturels — produits de condensation des pétroles des vieilles sorties naturelles — sont les meilleurs matériaux pour travaux routiers. Mais de telles sources de matières premières sont bien peu nombreuses. L'Union Soviétique est pratiquement dépourvue de ressources industriellement valables. On utilise donc les bitumes obtenus lors de la distillation sous vide du pétrole (*bitumes résiduels*) ou par oxydation de goudrons (*bitumes oxydés*). Les derniers constituent la majeure partie de tous les bitumes produits et utilisés.

La plupart des pétroles renferment assez peu d'asphaltènes. Au cours de la distillation sous vide le brai — résidu lourd — s'enrichit en asphaltènes, mais leur quantité demeure quant même insuffisante pour donner au brai la consistance requise. Pour augmenter la concentration en asphaltènes et obtenir ainsi un produit possédant les propriétés rhéologiques voulues, le brai chauffé à 220-270 °C est soufflé à l'air. L'objectif principal de l'oxydation est la déshydrogénation des huiles — constituants bas-moléculaires du brai —, les produits intermédiares étant ensuite condensés en asphaltènes.

L'augmentation de la teneur en asphaltènes des produits d'oxydation (bitumes) fait croître leur point de ramollissement, leur dureté et leur friabilité, alors que leur ductilité (aptitude à être étiré en fil) baisse. Suivant l'ensemble de ces propriétés, on distingue les *bitumes pour travaux routiers* (*mous*), *bitumes de bâtiment* (*durs*) et *bitumes spéciaux* qui présentent de différentes combinaisons de ces propriétés.

Les bitumes, ainsi que leurs composants — huiles, résines et asphaltènes — sont chimiquement actifs, entrant en réaction avec oxygène (air), soufre, sélénium et tellure, toujours selon un schéma analogue : dégagement de l'hydrure correspondant (H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te) et formation de produits de condensation (asphaltènes).

Un phénomène semblable a lieu, lorsque le bitume entre en réaction avec les halogènes : on voit se former l'halogénure d'hydrogène correspondant et des produits macromoléculaires analogues aux asphaltènes.

L'interaction du bra avec l'acide orthophosphorique fournit des

complexes solides insolubles dans le brai, mais parfaitement solubles dans le bitume oxydé. Si l'acide orthophosphorique ou l'oxyde de phosphore (V) est introduit dans du bitume partiellement oxydé (point de ramollissement supérieur à 50 °C), il ne se forme pas de dépôt, alors que le point de ramollissement devient plus élevé, pareillement à ce qui se passe lors de l'oxydation. Tous les procédés énumérés plus haut sont conduits à 200-270 °C, le bitume étant dans ces conditions un liquide peu visqueux. Certains de ces processus, telle l'halogénation, peuvent également avoir lieu à la température normale s'ils sont conduits en solution.

Il est possible de soumettre les brais à une hydrogénation destructive (craquage hydrogénant) donnant des produits blancs (combustibles), mais ce procédé est difficile à réaliser du fait de la teneur élevée de la matière de départ en soufre et surtout en métaux qui empoisonnent vite les catalyseurs d'hydrocraquage.

L'exposé qui précède fait donc voir que les composés macromoléculaires hétéroatomiques du pétrole qui étaient considérés, il n'y a pas longtemps encore, comme un supplément nuisible ou, au mieux, comme un déchet du raffinage de pétrole, peuvent servir de produits de départ précieux de la fabrication d'une série de produits industriels. Elargir l'utilisation de cette matière de base est une tâche pressante.

10.6. Composants minéraux du pétrole

On range parmi les *composants minéraux* du pétrole les sels formés par des métaux et des acides, les complexes métalliques et les substances minérales à l'état colloïdal (dispersé). Les éléments qui entrent dans la composition de ces substances se voient souvent attribuer le nom d'*éléments-traces*: leur taux total dépasse rarement 0,02-0,03 % (massiques).

Pour le moment, on a trouvé dans les pétroles plus de 40 éléments divers (*Tableau 10.12*) que l'on peut répartir en trois groupes.

1° Métaux de valence variable (V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pb, Ga, Ag, Ti).

2° Métaux alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg).

3° Halogènes et autres éléments (Cl, Br, I, Si, Al, Zn, etc.).

Les faibles concentrations en ces éléments et l'absence de méthodes qui permettraient de les concentrer rendent difficile leur détermination et pratiquement impossible l'identification des combinaisons dont ils font partie. L'unique exception est fournie par les porphyrines.

Le détermination de la composition et des concentrations des éléments-traces se fait principalement par analyse spectrale des cendres issues de la combustion du pétrole ou de ses résidus lourds. Dernièrement, le nombre de méthodes de détermination s'est un peu

Tableau 10.12

Teneur en divers éléments des cendres de quelques pétroles soviétiques par rapport à la masse totale du pétrole (en %)

Elément	Pétrole (gisement)					
	Tajigalinskoïé 0,95% (massiques) de S	Karaarninskoïé 2,75% (massiques) de S	Ouzen'	Ata 0,04% (massiques) de S	Povarkovo	Bélozersk. 1,8% (massiques) de S
Na		$5,3\cdot10^{-3}$				$2,2\cdot10^{-4}$
Fe	$1,3\cdot10^{-3}$	$5,4\cdot10^{-3}$	$3,6\cdot10^{-3}$	$4,8\cdot10^{-3}$	$2,6\cdot10^{-3}$	$1,3\cdot10^{-3}$
Mg	$1,7\cdot10^{-4}$	$1,3\cdot10^{-3}$	$2,1\cdot10^{-3}$	$4,0\cdot10^{-3}$	$7,8\cdot10^{-4}$	$9,2\cdot10^{-5}$
Ca	$2,6\cdot10^{-3}$	$3,2\cdot10^{-3}$	$4,5\cdot10^{-3}$	$1,7\cdot10^{-3}$	$4,2\cdot10^{-8}$	$1,7\cdot10^{-4}$
V	$4,8\cdot10^{-6}$	$3,2\cdot10^{-3}$	$1,6\cdot10^{-4}$	$3,8\cdot10^{-3}$	$8,7\cdot10^{-6}$	$2,0\cdot10^{-3}$
Ni	$3,2\cdot10^{-5}$	$1,2\cdot10^{-3}$	$2,5\cdot10^{-3}$	$8,1\cdot10^{-1}$	$4,8\cdot10^{-5}$	$5,0\cdot10^{-4}$
Si	$2,9\cdot10^{-3}$	$1,5\cdot10^{-3}$		$3,2\cdot10^{-3}$		$2,2\cdot10^{-4}$
Al	$7,9\cdot10^{-4}$	$1,5\cdot10^{-3}$		$2,2\cdot10^{-4}$		$2,2\cdot10^{-4}$
Zn	$1,0\cdot10^{-4}$			$7,2\cdot10^{-4}$		$1,0\cdot10^{-4}$
Co	$3,0\cdot10^{-6}$	$1,5\cdot10^{-4}$		$2,9\cdot10^{-5}$		$4,3\cdot10^{-5}$
Sr	$1,0\cdot10^{-5}$	$2,5\cdot10^{-3}$		$1,0\cdot10^{-5}$		$3,0\cdot10^{-7}$
Pb	$2,4\cdot10^{-5}$	$1,5\cdot10^{-4}$		$6,6\cdot10^{-5}$	Traces	
Sn		$1,5\cdot10^{-5}$		$1,8\cdot10^{-5}$	Traces	$1,2\cdot10^{-6}$
Mn	$2,0\cdot10^{-5}$	$3,0\cdot10^{-5}$	$3,8\cdot10^{-5}$	$1,2\cdot10^{-5}$	$1,2\cdot10^{-4}$	$1,4\cdot10^{-6}$
Cu	$4,3\cdot10^{-5}$	$1,8\cdot10^{-3}$	$2,1\cdot10^{-5}$	$1,9\cdot10^{-5}$	$2,3\cdot10^{-5}$	$3,6\cdot10^{-5}$
Ti	$2,5\cdot10^{-5}$	$1,5\cdot10^{-5}$		$2,0\cdot10^{-5}$	$3,5\cdot10^{-4}$	$2,1\cdot10^{-5}$
Cr	$6,0\cdot10^{-6}$	$2,5\cdot10^{-5}$	$1,0\cdot10^{-5}$	$2,0\cdot10^{-6}$		$9,7\cdot10^{-7}$

élargi par utilisation de différentes versions de l'analyse spectrale, de la polarographie et de la photométrie.

Le vanadium et le nickel sont sensiblement plus abondants dans les pétroles que les autres éléments (*Tableau 10.13*). Il a été établi qu'il y a relatimevent plus de vanadium dans les pétroles sulfureux et plus de nickel dans les pétroles peu sulfureux, mais riches en azote.

Serguienko s'est servi de l'exemple des résidus lourds des pétroles de Romachkino, de Bavly et de Guiourguian pour montrer la répartition des métaux dans les différentes fractions de ces produits (*Tableau 10.14*).

Il y a une certaine corrélation entre la nature d'un pétrole et la distribution des métaux dans sa partie constituée de résines et asphaltènes. Dans les pétroles de Romachkino et de Bavly, de composition chimique voisine, on trouve le plus de vanadium et de nickel, également répartis entre les asphaltènes et les résines. Une part importante du vanadium de ces pétroles est concentrée au sein des complexes porphyriques, les complexes porphyriques de nickel étant pratiquement inexistants. Il y a en plus, par ordre décroissant, calcium, magnésium, fer et cuivre. Le calcium et le magnésium sont concentrés de préférence dans les résines, le fer dans les asphaltènes, le cuivre dans

Tableau 10.13

Teneurs au vanadium et en nickel de quelques pétroles (% massiques)

Pétrole (gisement)	Vanadium	Nickel
Oust'-Balyk (mélange)	0,01200	
Zapadny Sourgout	0,01700	0,00230
Samotlor	0,00180	
Sovetskoïé (mélange)	0,00013	
Dolinskoïé	0,00035	
Bitki	0,00023	
Arlan (marchand)	0,01500	0,00490
Touïmazy (marchand)	0,00180	0,00070
Chkapovo	0,00440	0,00300
Outeïbach	0,01100	
Nojovka	0,00670	
Tajigalinskoïé	0,000005	0,000032
Karaarninskoïé	0,00320	0,00016
Ouzen'	0,00016	0,00250
Ata	0,00380	0,00080
Biélozersk	0,00200	0,00050

les deux composants en proportions égales. Aucun autre métal n'a pu être détecté au moyen de l'analyse spectrale.

Le pétrole non sulfureux de Guiourguian présente une autre répartition du vanadium et du nickel dans les résines et les asphaltènes. C'est le nickel des complexes porphyriques qui est le métal prédominant dans ce cas, alors que les complexes porphyriques de vanadyle n'ont pas été trouvés.

Le *Tableau 10.14* montre la répartition des métaux entre les différents constituants des composés macromoléculaires du pétrole de Romachkino : hydrocarbures (huiles), résines et asphaltènes. Il y a le plus de métaux dans les résines et les asphaltènes. Pourtant, même là leurs concentrations ne dépassent pas quelques dizièmes, voire quelques millièmes de milligramme par gramme de fraction. La teneur en métaux des huiles est toujours de l'ordre de quelques millièmes de milligramme par gramme ou bien équivaut à des quantités infinitésimales. Le vanadium est le seul métal qui échappe parfois à cette règle : dans d'autres pétroles ses complexes porphyriques étaient détectés même dans des fractions bouillant au-dessus de 300 °C.

Les complexes mentionnés ne renferment pas la totalité du vanadium et du nickel des pétroles, mais, ordinairement, entre 4 et 50 %.

On suppose que ces métaux peuvent former divers composés de coordination avec certains constituants des pétroles — porphyrines ou composés non porphyriques —, ces complexes étant facilement

Tableau 10.14

Concentrations en métaux des constituants macromoléculaires du pétrole

D'après Serguienko

Constituants du pétrole	Teneur en métal en mg/g de constituant								
	V	Ni	Cu	Cr	Ti	Fe	Mn	Ca	Mg
				Pétrole de Romachkino					
Asphaltènes	0,×	0,×	0,00×	Traces	Absent	0,×	0,0×	0,×	0,00×
Résine non séparée	0,×	0,×	0,000×	Traces	Absent	0,0×	0,00×	0,×	0,0×
Fuel-oil (350 °C)	0,0×	0,0×	0,000×	0,000×	0,000×	0,0×	0,00×	0,0×	0,00×
Hydrocarbures non séparés (350 °C)	0,000×	0,00×	0,000×	Traces	0,0000×	0,00×	0,000×	0,00×	0,000×
Hydrocarbures monocyclo-aromatiques	0,000×	0,000×	0,000×	Traces	Absent	0,00×	0,000×	0,0×	Traces
Hydrocarbures bicycles	Absent	0,00×	0,000×	Traces	Absent	0,×	0,000×	0,00×	0,00×
				Pétrole de Bavly					
Asphaltènes	0,×	0,×	0,0×	Traces	Absent	0,×	0,00×	0,0×	0,0×
Résines non séparées	0,×	0,×	0,0×	Traces	Absent	0,0×	0,00×	0,×	0,0×
Fuel-oil (350 °C)	0,0×	0,0×	0,000×	0,000×	0,00×	0,0×	0,000×	0,00×	0,000
				Pétrole de Guiourguian					
Résines non séparées	0,00×	0,0×	0,0×	Traces	Traces	0,0×	0,00×	0,×	0,0×
Résine soluble dans le phénol	0,0×	0,0×	0,0×	0,000×	0,0×	0,0×	0,000×	×,×	0,00×
Résine insoluble dans le phénol	0,00×	0,×	0,0×	0,00×	0,00×	0,0×	0,00×	×,×	0,0×

Note. La croix correspond au premier chiffre significatif. Les valeurs encadrées se trouvent à la limite de la certitude analytique : autrement dit, les métaux correspondants sont soit pratiquement absents, soit présents sous forme de traces.

ou, au contraire, difficilement décomposables dans le mélange acide acétique glacial-acide bromhydrique. Si la porphyrine comporte, en plus, un ou deux noyaux aromatiques condensés, une telle combinaison est, selon Bestoujev, inerte vis-à-vis des acides.

D'après certains auteurs, le vanadium est apte à former des complexes avec les composés sulfurés et les aromatiques condensés qui entrent dans la composition de la partie résines-asphaltènes des pétroles.

Les *porphyrines* restent jusqu'à présent les seules combinaisons métalliques que l'on ait pu isoler du pétrole.

Les méthodes employées jadis pour leur séparation et qui sont toujours utilisées, étaient basées sur la démétallisation des complexes porphyriques de métaux par un traitement à acides forts. Les bases porphyriques libres qui se formaient passaient en phase acide.

Tableau 10.15

Substituants des différents types de porphyrines
D'après Bestoujev

Position	Porphyrine			
	éthio	phyllo	drer	rhodo
R′	C_2H_5	CH_2CH_2COOH	C_2H_5	CH_2CH_2COOH
R″	C_2H_5	H	CH_2	COOH
R‴	H	CH_3	CH_2	H

Les agents de démétallisation utilisés sont acide acétique saturé en bromure d'hydrogène, acide méthanosulfonique, acide phosphorique ou acide sulfurique. Cependant, ce procédé ne permet d'isoler que 20 à 60 % des porphyrines dont une proportion considérable est détruite. Il ne permet pas non plus de séparer les porphyrines à vanadium de celles à nickel.

Aujourd'hui, on commence à appliquer la concentration des complexes porphyriques par extraction sélective. On emploie comme agents d'extraction éthanol, acétonitrile, pyridine, N, N-diméthylformamide (DMFA). Le concentrat obtenu est chromatographié sur colonne ou en couche mince d'oxyde d'aluminium ou de silicagel.

Les fractions qui en résultent ne sont pas des composés individuels, mais des mélanges de porphyrines.

Les porphyrines isolées et étudiées sont rangées dans une des quatre catégories suivantes selon le nombre et la nature des substituants portés par le squelette porphyrique : *éthioporphyrine*, *phylloporphyrine*, *désoxophylloérythroéthioporphyrine* (*drer*), *rhodoporphyrine*. On trouvera dans le *Tableau 10.15* les structures des substituants alcoyles qui les font classer dans un des types énumérés. La structure du

noyau porphyrique peut être représentée comme suit:

Les porphyrines libres sont les mieux étudiées à ce jour. Mais on a aussi détecté, dans les pétroles, des porphyrines associées ou chimiquement liées entre elles ou à d'autres constituants pétroliers. La chromatographie sur gel d'un mélange de porphyrines pétrolières a mis en évidence l'existence de composés d'une masse moléculaire comprise entre 2 000 et 20 000 ou plus. Ce seraient des produits de polymérisation des porphyrines ou de leurs complexes métalliques avec des constituants résineux ou asphalténiques du pétrole. On suppose que parmi les complexes porphyriques de vanadyle, il y a des dimères (à une masse moléculaire de l'ordre de 1 000) joints non par l'atome de métal, mais à l'aide de ponts d'hydrocarbures dont l'existence a d'ailleurs été prouvée par spectroscopie IR.

La proportion des *vanadylporphyrines* diminue et celle des *alcoylporphyrines* augmente parallèlement à l'âge des pétroles et à la profondeur de gisement.

L'étude des éléments-traces du pétrole présente un intérêt particulier du point de vue de sa genèse. On pense généralement que les porphyrines sont des composants « reliques » que le pétrole hériterait sous une forme presque inchangée d'organismes végétaux et animaux. On sait que des complexes semblables aux porphyrines font partie des molécules de chlorophylle et d'hème, importants agents biologiques. Il est vrai que ces complexes sont construits autour d'un atome de magnésium ou de fer et ne comportent pas de nickel ou de vanadium. On considère donc que le vanadium et le nickel ont une origine secondaire, mais que leur apparition dans le pétrole date d'une phase précoce de sa formation : celle des vases de fond ou de la transformation en pétrole de la substance mère.

Des chercheurs ont souvent confronté les quantités relatives des éléments-traces contenus dans le pétrole et dans l'organisme d'animaux et de végétaux. Il est notoire que les animaux et les végétaux savent accumuler certains éléments, faisant croître leur concentration de plusieurs dizaines et centaines de fois par rapport à leur proportion en milieu ambiant. La carbochimie utilise depuis long-

temps comme une preuve de l'origine végétale des houilles le rapport entre certains éléments, caractéristique des cendres végétales, mais que l'on ne rencontre jamais dans les minéraux naturels. La présence dans le pétrole de plusieurs éléments caractéristiques des plantes et des animaux constitue également une preuve de leur parenté génétique.

L'étude de la nature et des quantités des éléments-traces du pétrole présente aussi un intérêt non négligeable quant aux problèmes de sa transformation. De nombreux métaux, et avant tout le vanadium et le nickel, empoisonnent les catalyseurs. Pour pouvoir bien choisir un catalyseur ou savoir le protéger contre l'empoisonnement, il est nécessaire de connaître les teneurs en ces éléments. D'autre part, la combustion d'un fuel-oil pour chaudière renfermant une quantité sensible de vanadium s'accompagne de la formation d'oxyde de vanadium (V) qui favorise la corrosion des appareils de chauffe.

Références

Добрянский А. Ф. Химия нефти (Chimie du pétrole). Л., Гостоптехиздат, 1961.

Караулова Е. Н. Химия сульфидов нефти (Chimie des sulfures du pétrole). М., Наука, 1970.

Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа (Eléments de la géochimie du pétrole et du gaz). М., Недра, 1978.

Кожевников А. В. Химия нефти (Chimie du pétrole). Л., СЗПИ, 1974.

Нефти СССР (Pétroles de l'U.R.S.S.). Справочник, М., Химия. 1, 1971 ; 2, 1972 ; 3, 1972 ; 4, 1974.

Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей (Analyse moléculaire des pétroles par spectrométrie de masse). М., Недра, 1973.

Посадов И. А., Поконова Ю. В. Структура нефтяных асфальтенов (Structure des asphaltènes pétroliers). Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1977.

Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти (Composés macromoléculaires du pétrole). М., Химия, 1964.

Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти (Composés macromoléculaires non hydrocarbonés du pétrole). М., Наука, 1979.

Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением (Composition chimique des pétroles et des gaz naturels en fonction de leur origine). М., Недра, 1972.

Чертков Я. Б., Спиркин В. Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов (Composés sulfurés et oxygénés des distillats de pétrole). М., Химия, 1971.

Эрих В. Н. Химия нефти и газа (Chimie du pétrole et du gaz). Л., Химия, 1966.

CHAPITRE 11

TRANSFORMATIONS THERMIQUES DES HYDROCARBURES DE PÉTROLE

11.1. Eléments de la théorie des réactions thermiques des hydrocarbures à l'état gazeux

Thermodynamique du processus

L'application des lois de la thermodynamique chimique donne la possibilité de déterminer la probabilité de déroulement d'une réaction, le taux de transformation maximal et la concentration équilibrée des produits.

La probabilité thermodynamique de déroulement d'une réaction chimique est déterminée par la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG_T au cours du processus.

Connaissant la valeur de ΔG_T, on peut calculer la constante d'équilibre de réaction à l'aide de l'équation

$$\log K_{\text{éq}} = -\frac{\Delta G_T^0}{4{,}575T} \qquad (11.1)$$

La valeur et le signe affectant ΔG_T représentent le critère qui montre si le processus est réalisable en principe. Cela découle des raisonnements suivants. La constante d'équilibre d'une réaction est donnée par

$$K_{\text{éq}} = k_1/k_2$$

k_1 étant la constante de vitesse de la réaction directe,
k_2 la constante de vitesse de la réaction inverse.

Pour avoir une réaction se déroulant de gauche à droite (sens direct), il faut que la vitesse de la réaction directe soit supérieure à celle de la réaction inverse: $k_1 > k_2$. Dans ce cas $K_{\text{éq}} > 1$ et $\log K_{\text{éq}} > 0$.

Si l'on se réfère à l'équation (11.1), $\log K_{\text{éq}}$ n'est supérieur à zéro que lorsque $\Delta G_T^0 < 0$. Une valeur négative de l'énergie de Gibbs est donc la condition indispensable du déroulement de la réaction dans le sens direct. Plus cette valeur négative de ΔG_T^0 est élevée, plus la réaction directe est rapide.

La figure 11.1 présente la variation de l'énergie libre de formation de quelques hydrocarbures en fonction de la température. Comme il découle de cette figure, la stabilité thermodynamique de tous les hydrocarbures, l'acétylène excepté, décroît avec l'augmentation de

la température. Dans une série homologue, la stabilité baisse parallèlement à l'augmentation de la masse moléculaire. Les alcènes, les alcadiènes et les arènes sont sensiblement plus stables à températures élevées que les alcanes et les cycloalcanes. On peut en tirer la conclusion que pour obtenir un alcène à partir d'un alcane, il suffit de porter ce dernier à une température élevée. Mais il ne faut pas oublier qu'à toute température, les alcènes résistent mal aux réactions secondaires, telle la polymérisation. En outre, même à une température relativement basse, une décomposition des hydrocarbures en leurs éléments constitutifs est toujours possible thermodynamiquement. Il s'ensuit qu'avec le temps l'équilibre thermodynamique total se déplace en direction de transformations profondes (avec formation d'hydrogène, méthane, résine, coke). Le temps devient donc un des paramètres du processus se déroulant à une température élevée. Les lois cinétiques prédominent sur les lois thermodynamiques. Si le but final consiste à obtenir le rendement maximal en alcène, on a intérêt à arrêter la réaction au moment de la plus haute concentration en alcènes, sans la laisser s'approcher de l'équilibre thermodynamique final.

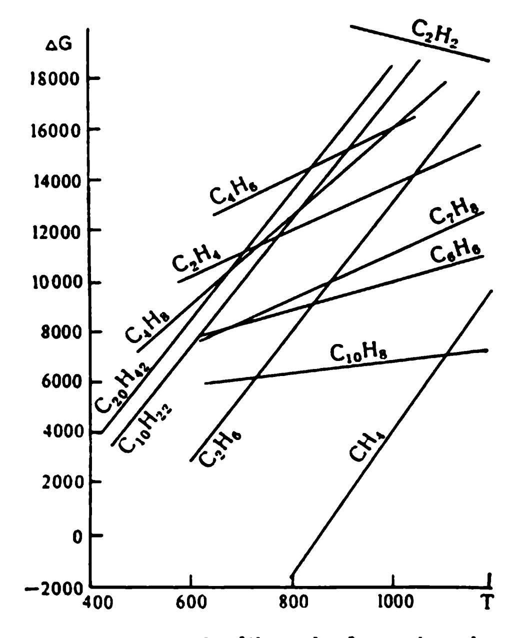


Fig. 11.1. Energie libre de formation des hydrocarbures en fonction de la température

Cinétique et mécanisme réactionnel

Les réactions thermiques des hydrocarbures empruntent soit un *mécanisme moléculaire*, soit un *mécanisme radicalaire en chaîne* ou *sans chaîne*. Les réactions ioniques n'ont pas lieu dans les conditions de processus thermiques, car la rupture hétérolytique d'une liaison C—C exige une énergie de 1206 kJ/mol, considérablement supérieure à celle de la rupture homolytique : 360 kJ/mol.

Le mécanisme radicalaire en chaîne est aujourd'hui celui que l'on attribue le plus souvent au craquage. La théorie générale des

réactions en chaîne de l'académicien soviétique Séménov a joué un rôle important dans l'élaboration des principes de la cinétique moderne des réactions homogènes en phase gazeuse.

Tout processus en chaîne, y compris le processus radicalaire de décomposition thermique, comporte trois stades: initiation, propagation, rupture.

Initiation. Les hydrocarbures se dissocient en radicaux (initiation de la chaîne) de préférence à l'emplacement d'une liaison C—C. Les liaisons C—H restent intactes, car leur rupture exige beaucoup plus d'énergie: si l'énergie d'une liaison C—C est égale à 360 kJ/mol, celle de la liaison C—H est de 412 kJ/mol.

Dans les alcanes normaux à longue chaîne, l'énergie de rupture des liaisons C—C et C—H diminue quelque peu vers le milieu de la chaîne, mais la première reste toujours sensiblement inférieure à la seconde:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

Energies des liaisons C—C (en kJ/mol): 335, 322, 314, 310, 314, 322, 335.

Energies des liaisons C—H (en kJ/mol): 394, 373, 364, 360, 360, 364, 373, 394.

Lorsque la température monte, la différence de résistance entre les liaisons C—C s'émousse. A température modérée (400-500 °C), la rupture de la chaîne hydrocarbonée a lieu au milieu, sur les liaisons les plus faibles. A une température plus élevée, la rupture d'autres liaisons est également possible.

Les liaisons C—C des cycloalcanes sont un peu moins solides que celles des alcanes normaux: de 8 kJ/mol pour le cyclohexane, de 25 kJ/mol pour le cyclopentane.

Les liaisons C—C et C—H des alcènes sont sensiblement plus résistantes sur le carbone porteur de la double liaison et très affaiblies, par rapport aux alcanes, en position β (les chiffres correspondent à l'énergie de liaison en kJ/mol):

$$R—CH_2—CH_2 \frac{375}{33} \underset{\large H}{\overset{\large H}{C}} \underset{259}{—} \underset{\large H}{\overset{\large H}{C}} \frac{321}{371} CH{=}CH_2$$

L'énergie d'ouverture d'une liaison π alcénique, la liaison σ étant conservée, est égale à 239 kJ/mol:

$$CH_2{=}CH_2 \rightarrow \dot{C}H_2\dot{C}H_2 — 239 \text{ kJ/mol}$$

Si la double liaison est conjuguée, l'énergie d'ouverture de la liaison π s'en trouve diminuée d'environ 50 kJ/mol:

$$CH_2{=}CH—CH{=}CH_2 \rightarrow CH_2{=}CH—\dot{C}H—\dot{C}H_2 — 188 \text{ kJ/mol}$$

Les liaisons C—H et C—C sont plus solides dans les arènes que dans les alcanes. Les liaisons conjuguées au noyau aromatique sont affaiblies, à peu près dans la même mesure que les liaisons conjuguées à la double liaison.

Réactions des radicaux. Les radicaux qui sont des espèces chimiquement non saturées possèdent une réactivité élevée et entrent très rapidement en réactions diverses. On peut disposer les radicaux dans l'ordre de leur réactivité décroissante : $\dot{C}_2H_3 > \dot{C}H_3 = \dot{C}_3H_7 = sec\text{-}\dot{C}_4H_9 > \dot{C}_6H_5 > \dot{C}_2H_5 > tert\text{-}\dot{C}_4H_9 > C_6H_5\dot{C}H_2 > CH_2{=}CH\dot{C}H_2 > (C_6H_5)_2\dot{C}H$. Parmi les réactions de radicaux on distingue :

1° *dissociation mono et bimoléculaire* en deux radicaux libres (initiation de la chaîne)

$$C_2H_6 \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H_3$$

$$C_2H_6 + C_2H_4 \rightarrow 2\dot{C}_2H_5$$

2° *substitution*

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + \dot{C}_2H_5$$

3° *décomposition* d'un radical avec formation d'une molécule non saturée et d'un nouveau radical libre. La rupture a généralement lieu sur une liaison en β par rapport au carbone à électron célibataire (règle β) :

$$CH_3CH_2\dot{C}HCH_3 \rightarrow CH_2{=}CHCH_3 + \dot{C}H_3$$

4° *addition* d'un radical sur une liaison multiple (réaction inverse par rapport à la précédente)

$$\dot{C}H_3 + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_3H_7$$

5° *isomérisation* d'un radical libre. On suppose que l'isomérisation passe par un état transitoire cyclique :

$$\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightleftarrows \left[\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & H \\ | & & | \\ H_2C & & CHCH_2CH_3 \\ & CH_2 & \end{array}\right]^{\neq} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}HCH_3$$

La formation des cycles hexagonaux est la plus aisée. Elle l'est moins pour les cycles penta et heptagonaux. Les cycles à 3 et à 4 chaînons sont trop tendus, et l'isomérisation des alcoyles en 1,2 et 1,3 est pratiquement impossible.

Rupture de la chaîne. La rupture d'une chaîne réactionnelle se fait par les réactions suivantes:

6° *recombinaison* des radicaux

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6$$

7° *disproportionnation*

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$$

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, l'énergie d'activation de la réaction 1° — initiation de la chaîne — est fonction de l'énergie de la liaison C—C de l'hydrocarbure en question. La réaction 2° — interaction de méthyles et éthyles relativement stables avec les molécules initiales — n'exige qu'une énergie d'activation de 25 à 37 kJ/mol. La réaction 3° — scission en β de gros radicaux (C_3 ou plus) — se déroule avec une énergie d'activation de l'ordre de 110-170 kJ/mol. L'énergie d'activation des réactions de rupture de la chaîne (recombinaison 6° et disproportionnation 7°) est nulle. L'énergie d'activation totale d'une réaction en chaîne est égale à 245 kJ/mol dans le cas du butane.

Nous donnons ici à titre d'exemple le mécanisme radicalaire en chaîne de la décomposition de l'éthane:

1° $C_2H_6 \rightarrow 2\dot{C}H_3$

2° $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + \dot{C}_2H_5$

3° $\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + \dot{H}$ } maillon de chaîne

4° $\dot{H} + C_2H_6 \rightarrow H_2 + \dot{C}H_5$ } maillon de chaîne

5° $2\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$ ou $(C_2H_6 + C_2H_4)$

6° $\dot{C}_2H_5 + \dot{H} \rightarrow C_2H_6$ ou $(C_2H_4 + H_2)$

1° réaction d'initiation de la chaîne; 2° réaction non renouvelable de transfert de la chaîne; 3°, 4° — maillon de chaîne — ensemble des réactions élémentaires de propagation de la chaîne, la répétition desquelles donne le processus en chaîne. On appelle longueur de chaîne le nombre de maillons par radical formé au cours de l'initiation; 5°, 6° réactions de rupture quadratique (la vitesse d'une réaction de rupture quadratique de la chaîne est proportionnelle au carré de la concentration en radicaux). Une rupture linéaire est également possible, sa vitesse est proportionnelle à la concentration en radicaux élevée à la puissance 1. La terminaison linéaire est caractéristique de la formation de radicaux peu actifs, incapables de propager la chaîne.

Habituellement, les réactions de décomposition thermique sont décrites par des équations du premier ordre. Cependant, une descrip-

tion mathématique nette de l'ensemble des réactions thermiques ne paraît pas possible pour l'instant, car le craquage ou la pyrolyse même des plus simples hydrocarbures comportent une multitude d'actes élémentaires. La cinétique de la réaction en chaîne du craquage subit, en plus, l'influence des produits de la réaction.

11.2. Transformations thermiques des hydrocarbures en phase gazeuse

Transformations des alcanes

Les réactions des alcanes possibles thermodynamiquement sont les suivantes.

	t, K
Déshydrogénation C_2-C_{10}	$\geqslant 1000$
Cyclisation $C_6 \rightarrow$ *cyclo*-$C_6 + H_2$ . .	$\geqslant 1100$
$C_{10} \rightarrow$ *cyclo*-$C_{10} + H_2$ . .	$\geqslant 800$
Aromatisation C_6-C_{10}	$\geqslant 630$
Craquage C_3-C_{10}	$\geqslant 600$-700

Les données expérimentales disponibles, relatives à la composition des produits de décomposition thermique des alcanes, sont parfaitement expliquables par le mécanisme radicalaire en chaîne. Ainsi, le craquage du butane peut être représenté à l'aide du schéma ci-dessous.

D'abord, des radicaux libres primaires apparaissent du fait de la rupture de la liaison C—C là où elle est le moins solide (initation):

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 - \begin{cases} \rightarrow 2CH_3\dot{C}H_2 \\ \rightarrow \dot{C}H_3 + CH_3CH_2\dot{C}H_2 \end{cases}$$

Puis, le processus emprunte deux directions possibles. Les radicaux de grande taille, relativement instables (C_3 et plus), se décomposent spontanément selon la règle β, donnant soit des radicaux méthyles et éthyles plus stables, soit un hydrogène et une molécule d'alcène:

$$CH_3CH_2\dot{C}H_2 - \begin{cases} \rightarrow \boxed{CH_3CH{=}CH_2} + \dot{H} \\ \rightarrow \boxed{CH_2{=}CH_2} + \dot{C}H_3 \end{cases}$$

(on a encadré les produits finals).

Les radicaux méthyles et éthyles, résistants à la décomposition, mais extrêmement réactifs, ainsi que les atomes d'hydrogène, réa-

gissent sur les molécules initiales en leur arrachant un hydrogène:

$$\dot{H} + C_4H_{10} \rightarrow \boxed{H_2} + \dot{C}_4H_9$$

$$\dot{C}H_3 + C_4H_{10} \rightarrow \boxed{CH_4} + \dot{C}_4H_9$$

$$CH_3\dot{C}H_2 + C_4H_{10} \rightarrow \boxed{CH_3CH_3} + \dot{C}_4H_9$$

On voit alors se former hydrogène, méthane, éthane et radicaux butyles secondaires. La formation de radicaux butyles primaires est moins probable. La liaison C—H est plus solide sur le carbone primaire que sur le secondaire. A 600 °C, les probabilités d'arrachement par un radical d'un hydrogène primaire, secondaire ou tertiaire de la molécule de départ sont dans le rapport 1 : 2 : 10. Le butane dispose de six hydrogènes primaires et de quatre secondaires. Le rapport traduisant les probabilités de formation des radicaux butyles primaires et secondaires est donc $(6 \times 1) : (4 \times 2) = 3 : 4$.

Les butyles se décomposent ensuite suivant la règle β, et les petits radicaux qui en résultent attaquent de nouveau les molécules initiales. Le processus en chaîne se propage. La chaîne est rompue par recombinaison et disproportionnation.

Transformations des cycloalcanes

Les réactions les plus favorisées thermodynamiquement sont les suivantes: ***décomposition*** en éléments; ***déshydrogénation*** du cyclopentane en cyclopentadiène et des cyclohexanes en arènes. Pratiquement, la décomposition thermique des cycloalcanes conduit à des alcènes inférieurs (C_2—C_3), au méthane, éthane, butylène, hydrogène, cyclopentadiènes et à des arènes.

La décomposition primaire des cycloalcanes a lieu à l'emplacement de la plus faible liaison C—C et engendre un biradical:

$$C_6H_{12} \text{ (cyclohexane)} \longrightarrow \dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2$$

Le biradical se dissocie en molécules stables:

$$\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 - \begin{cases} \rightarrow \boxed{CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_3} \\ \rightarrow \boxed{C_2H_4} + \dot{C}H_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \rightarrow \boxed{3C_2H_4} \\ \rightarrow \boxed{C_2H_4} + \boxed{CH_2{=}CHCH_2CH_3} \\ \rightarrow \boxed{2CH_3CH{=}CH_2} \end{cases}$$

Il ne s'agit donc plus ici d'un mécanisme en chaîne.

La rupture primaire d'une liaison C—H avec formation de monoradicaux se déroule lentement, et la réaction en chaîne n'a pratiquement pas lieu, vu la faible vitesse d'initiation. Pourtant, la décomposition des biradicaux conduit à l'accumulation d'alcènes, et le processus emprunte un mécanisme en chaîne déjà au niveau d'un craquage peu poussé:

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H_2CH{=}CH_2$$

$$C_6H_{12} + \dot{C}H_3 \longrightarrow \dot{C}_6H_{11} + \boxed{CH_4}$$

$$\dot{C}_6H_{11} \xrightarrow{-H\cdot} C_6H_{10} \longrightarrow \boxed{\text{arènes}}$$

$$\dot{C}_6H_{11} \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \xrightarrow{\text{rupture en } \beta} \boxed{CH_2{=}CH_2} + CH_2{=}CHCH_2\dot{C}H_2$$

$$CH_2{=}CHCH_2\dot{C}H_2 \xrightarrow{C_6H_{12}} \boxed{CH_2{=}CHCH_2CH_3} + \dot{C}_6H_{11}$$

Transformations des alcènes

Les fractions pétrolières ne renferment pas d'alcènes. Ces derniers se forment par *décomposition thermique* des alcanes et des cycloalcanes et leurs transformations thermiques déterminent la composition des produits finals de la réaction. Les lois qui régissent les transformations thermiques des alcènes présentent donc un intérêt particulier.

Dans les conditions de procédés thermiques, à 450-500 °C, les réactions thermodynamiquement possibles sont la décomposition des alcènes en alcènes inférieurs, alcadiènes et alcanes, la formation d'arènes et, à une température plus élevée, d'acétylène.

La décomposition des alcènes suit, principalement, un mécanisme en chaîne.

L'éthylène est déshydrogéné à température élevée et sous basse pression :

$$CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_2{=}\dot{C}H + \dot{H}$$

$$CH_2{=}\dot{C}H \rightarrow \boxed{CH{\equiv}CH} + \dot{H}$$

$$\dot{H} + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_2{=}\dot{C}H + \boxed{H_2}$$

On peut exprimer la réaction globale par l'équation

$$CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH{\equiv}CH + H_2$$

L'acétylène et l'hydrogène en sont les produits principaux.

A une température moins élevée (inférieure à 600 °C), le radical vinyle se fixe de préférence sur l'éthylène initial avec formation de butylènes et de butadiène :

$$CH_2{=}\dot{C}H + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH{=}CHCH_2{-}\dot{C}H_2$$

$$\xrightarrow{(a)} \boxed{CH_2{=}CHCH{=}CH_2} + \dot{H} \qquad \xrightarrow[(b)]{CH_2=CH_2} \boxed{CH_2{=}CHCH_2CH_3} + CH_2{=}\dot{C}H$$

Lorsque la température baisse et que la pression monte, la part de la réaction (*b*) avec accumulation de butylène devient plus importante aux dépens de la réaction (*a*) conduisant au butadiène.

Le propylène soumis à une haute température et une basse pression se dissocie en hydrogène, méthane, éthylène et allène :

$$CH_2{=}CHCH_3 \rightarrow \dot{H} + CH_2{=}CH\dot{C}H_2$$

$$CH_2{=}CH\dot{C}H_2 \rightarrow \boxed{CH_2{=}C{=}CH_2} + \dot{H}$$

$$\dot{H} + CH_2{=}CHCH_3 - \begin{cases} \rightarrow \boxed{H_2} + CH_2{=}CH\dot{C}H_2 \\ \rightarrow \dot{C}H_2CH_2CH_3 \rightarrow \boxed{CH_2{=}CH_2} + \dot{C}H_3 \end{cases}$$

$$\dot{C}H_3 + CH_2{=}CHCH_3 \rightarrow \boxed{CH_4} + CH_2{=}CH\dot{C}H_2$$

Sous pression atmosphérique et à une température modérée (600-700 °C), la réaction principale du radical allyle est l'addition

sur la double liaison de la molécule initiale. Il y a dimérisation du propylène en radicaux $\dot{C}_6H_{11}$:

$$CH_2=CH\dot{C}H_2+CH_2=CHCH_3 \rightarrow \begin{cases} CH_2=CHCH_2CH_2\dot{C}HCH_3 \\ CH_2=CHCH_2CH(CH_3)\dot{C}H_2 \end{cases}$$

Les réactions des radicaux $\dot{C}_6H_{11}$ donnent un mélange complexe de produits: ce sont butadiène, butylène, propylène, éthylène, méthane, hydrogène ainsi que des substances liquides.

La décomposition thermique de l'α-butylène et des autres alcènes-1 normaux à chaîne plus longue débute par la rupture de la liaison la moins solide, conjuguée à la double, et conduit à méthane, éthane, butadiène et alcènes à un nombre inférieur de carbones.

La stabilité thermique des alcènes supérieurs est voisine de celle des alcanes supérieurs.

Les cycloalcènes sont plus stables que les alcènes. Le cyclohexène résiste jusqu'à 600 °C, au-delà il est déshydrogéné en benzène.

Transformations des alcadiènes et des alcynes

Les alcadiènes et les alcynes sont thermiquement plus stables que les alcènes. A une température relativement peu élevée (moins de 400 °C) et sous une pression voisine de la pression atmosphérique, les alcadiènes se transforment plus vite que les composés des autres classes. Leur réaction prépondérante est la *synthèse diénique* qui a un mécanisme moléculaire:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2=CH_2 \rightarrow [C_6]^{\neq} \rightarrow \text{cyclohexène}$$

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow \text{4-vinylcyclohexène } (C_6H_9-CH=CH_2)$$

A une température supérieure à 700 °C, on n'observe qu'une proportion insignifiante de la synthèse diénique, et c'est la *décomposition radicalaire en chaîne* qui joue alors le rôle de premier plan.

La décomposition en chaîne de l'acétylène peut être représentée

comme suit:

$$2CH{\equiv}CH \longrightarrow CH{\equiv}\dot{C} + \dot{C}H{=}CH_2$$

$$CH{\equiv}\dot{C} + CH{\equiv}CH \longrightarrow CH{\equiv}CCH{=}\dot{C}H$$

$$CH{\equiv}CCH{=}\dot{C}H \longrightarrow \boxed{CH{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + \dot{H}}$$

$$CH{\equiv}CCH{=}\dot{C}H \xrightarrow{CH\equiv CH} \boxed{CH{\equiv}CCH{=}CH_2} + CH{\equiv}\dot{C}$$

$$CH{\equiv}CCH{=}\dot{C}H \xrightarrow{CH\equiv CH} CH{\equiv}CCH{=}CHCH{=}\dot{C}H \longrightarrow C_6H_5^{\bullet} \xrightarrow[CH\equiv C^{\bullet}]{CH\equiv CH} \boxed{C_6H_6}$$

Cette transformation de l'acétylène aboutit à des composés très insaturés à masse moléculaire élevée et à des arènes.

Transformations des arènes

La stabilité thermique des arènes est très variable en fonction de la structure. Le benzène et les naphtalènes non substitués ou méthylés sont de loin plus stables que les alcanes. Les arènes alcoylés qui possèdent une liaison C—C en conjugaison avec le cycle se décomposent plus vite que les alcanes. Cela est dû à la répartition de l'énergie entre les liaisons de la molécule (les chiffres représentent les énergies de liaison en kJ/mol):

$$C_6H_5 \overset{375}{—} \underset{H}{\overset{H\,|\,325}{C}} \overset{271}{—} CH_2CH_2R$$

La direction thermodynamiquement la plus probable de la transformation thermique des arènes non substitués est la *décomposition en éléments*. Mais cette réaction n'a lieu qu'à une température très élevée. Dans les conditions de procédés thermiques, les arènes non substitués sont *déshydrocondensés* ou *condensés* selon un mécanisme en chaîne.

La condensation du benzène se fait comme suit:

$$C_6H_5^{\bullet} + C_6H_6 \longrightarrow \boxed{C_6H_5{-}C_6H_5} + H^{\bullet}$$

$$H^{\bullet} + C_6H_6 \longrightarrow \boxed{H_2} + C_6H_5^{\bullet}$$

Le biphényle et l'hydrogène sont les produits de cette réaction. Le toluène est décomposé par un craquage peu poussé:

$$C_6H_5-CH_3 \rightarrow C_6H_5-\dot{C}H_2 + \dot{H}$$

$$\dot{H} + C_6H_5-CH_3 \rightarrow \boxed{H_2} + C_6H_5-\dot{C}H_2$$

$$\dot{H} + C_6H_5-CH_3 \rightarrow \dot{C}_6H_5(H)(CH_3) \rightarrow \boxed{C_6H_6} + \dot{C}H_3$$

$$\dot{C}H_3 + C_6H_5-CH_3 \rightarrow \boxed{CH_4} + C_6H_5-\dot{C}H_2$$

$$2\,C_6H_5-\dot{C}H_2 \rightarrow \boxed{C_6H_5-CH_2CH_2-C_6H_5}$$

Le radical benzyle ($C_6H_5\dot{C}H_2$) est peu actif, il entre surtout en réactions de recombinaison, et alors la chaîne ne se propage pas. Dans ce cas, la vitesse de la décomposition thermique du toluène est égale à la vitesse de la rupture de la liaison $C_6H_5CH_2-H$. Les réactions globales de transformation du toluène peuvent être représentées comme une déshydrocondensation avec formation de dibenzyle et une déméthylation en méthane et en benzène.

Lorsque la température du craquage du toluène devient plus élevée, la concentration en radicaux benzyles augmente par rupture de la liaison C—C aliphatique du dibenzyle. La vitesse de propagation de la chaîne devient supérieure à celle de décomposition du toluène, et le processus emprunte un mécanisme en chaîne:

$$C_6H_5\dot{C}H_2 + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2-\dot{C}_6H_5-CH_3 \rightarrow \boxed{C_6H_5CH_2C_6H_4CH_3} + \dot{H}$$

$$C_6H_5\dot{C}H_2 + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2(H_3C)\dot{C}_6H_5 \rightarrow \boxed{C_6H_5CH_2C_6H_5} + \dot{C}H_3$$

Les arènes alcoylés à longues chaînes latérales voient se décomposer leurs chaînes alcoylées dans les conditions de procédés thermiques. L'initiation de la réaction se fait par rupture de la plus faible liaison β-C—C conjuguée au noyau aromatique:

$$C_6H_5 \overset{\alpha}{—} CH_2 \overset{\beta}{—} CH_2 — R \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2R$$

Les produits principaux en sont le toluène, le styrène et un alcane.

11.3. Pyrolyse

Les lois de la décomposition thermique des hydrocarbures subissent une certaine variation, lorsqu'on passe des conditions du craquage thermique (470-540 °C) à celles de la pyrolyse (700-1000 °C). L'effet de la température se fait sentir aussi bien au niveau des mécanismes du processus qu'au niveau de la composition des produits.

On peut dégager trois groupes principaux de réactions globales se déroulant au cours de la pyrolyse et du craquage: 1° réactions primaires de craquage et de déshydrogénation avec formation d'alcènes; 2° réactions secondaires de transformation des alcènes: polymérisation et condensation; 3° réactions de décomposion moléculaire directe conduisant au pyrocarbone, à l'hydrogène et, en partie, à l'acétylène.

Les températures élevées de la pyrolyse, combinées à une saturation en énergie très considérable des molécules, ont pour résultat une augmentation de la concentration en radicaux. La chaîne de réaction s'en trouve raccourcie, et la décomposition sans chaîne y occupe une place plus importante qu'elle n'avait dans le craquage thermique.

L'augmentation de température accélère le plus les réactions ayant des valeurs plus élevées de l'énergie d'activation: lors de la pyrolyse il y a donc variation du rapport entre les différentes réactions des radicaux. L'importance des réactions de décomposition des radicaux, consommant le plus d'énergie, croît aux dépens des réactions d'addition absorbant moins d'énergie.

L'action de la température sur les réactions secondaires est analogue: la haute température caractéristique de la pyrolyse accélère la décomposition des alcènes (énergies d'activation élevées) par rapport aux réactions de condensation qui se contentent d'énergies d'activation plus basses. Donc, la pyrolyse fournit surtout des composés bas-moléculaires.

La température détermine également les proportions respectives des principaux groupes de réactions pyrolytiques (primaires, secondaires et formation de pyrocarbone). Les énergies d'activation de ces types de réactions forment la série suivante:

$$E_{III} > E_I > E_{II}$$

où E_I est l'énergie d'activation des réactions primaires,
E_{II} l'énergie d'activation des réactions secondaires,
E_{III} l'énergie d'activation de la décomposition moléculaire.

Lorsque la température monte, la vitesse des réactions des groupes I et III augmente plus vite que celle des réactions du groupe II.

Si le procédé thermique vise à l'obtention d'alcènes, la réaction sera conduite à haute température, pour que les réactions primaires

(décomposition de la matière de base) soient plus rapides que les processus secondaires de polymérisation et de condensation des alcènes formés. Mais il ne faut pas que la température soit supérieure à 900 °C, car alors les molécules commencent à se décomposer en éléments à une vitesse sensible.

Normalement, la pyrolyse des alcanes en C_2-C_4 est opérée à 800-900 °C. La durée du processus est comprise entre quelques fractions de seconde et 1,5-2 secondes suivant la matière première et la température.

11.4. Formation du coke de pétrole

Le *coke de pétrole* se présente sous forme d'un corps solide de densité égale à 1,4-1,5, riche en carbone. Le rapport atomique C : H du coke s'élève à 1,1-4. Le coke se forme à partir d'arènes dans les processus thermiques en phase liquide suivant ce schéma:

Arènes → résines → asphaltènes → coke → graphite

Les alcanes, les cycloalcanes et les alcènes sont également aptes à se cokéfier, d'une façon indirecte, après de profondes transformations et aromatisation.

Le passage des arènes au coke et puis au graphite est thermodynamiquement régulier, car il provoque une baisse du niveau de l'énergie libre. Dans la série benzène → naphtalène → anthracène → pyrène → graphite l'énergie libre disponible (en kJ) par atome de carbone décroît dans l'ordre: 20,6 → 19,8 → 18,8 → 16,8 → 0.

La cokéfaction se déroule selon un mécanisme radicalaire en chaîne. Les asphaltènes formés par condensation d'arènes interviennent à leur tour dans des réactions de polycondensation:

$$A \rightarrow \dot{A}_0 + \dot{R}$$

$$\dot{R} + A \rightarrow \dot{A}_1 + RH$$

$$\dot{A}_1 + A \rightarrow A_1\dot{A}$$

$$A_1\dot{A} \rightarrow M + A_1\dot{A}_2$$

$$A_1\dot{A}_2 + A \rightarrow A_1A_2\dot{A}, \text{ etc.}$$

où A est une molécule d'asphaltène,

$\dot{R}$, $\dot{A}_0$, $\dot{A}_1$, $A_1\dot{A}$, $A_1\dot{A}_2$, $A_1A_2\dot{A}$ sont les radicaux de la chaîne,

M est une molécule à faible masse moléculaire qui se dégage en phase gazeuse.

Les macromolécules du type $A_1A_2A_3$, $(A_1A_2A)_2$, etc., sont des polymères non réticulés que l'on peut extraire du coke par action du sulfure d'hydrogène: ce sont les *carbènes*. Leur masse moléculaire moyenne varie entre 100 000 et 135 000, ce qui veut dire que la

chaîne de la polycondensation des asphaltènes comporte au moins 120-150 maillons.

Ainsi que les asphaltènes, les carbènes peuvent réagir sur les radicaux en formant un polymère tridimensionnel réticulé: *carboïde*, insoluble dans tous les solvants.

Comme l'a montré l'étude de la cinétique de la cokéfaction, le coke ne se forme que lorsque les asphaltènes constituent une phase. Dans les cas où ils se trouvent dans le produit pétrolier sous forme d'une dispersion moléculaire, le coke ne se forme pas.

11.5. Particularités des réactions thermiques en phase liquide

Si un centimètre cube de gaz renferme, à la pression atmosphérique, quelque 10^{19} molécules, le même volume de liquide en comporte environ 10^{21}. Le liquide possède une concentration en molécules que le gaz aurait sous 10 MPa. Du point de vue du rapport des vitesses des réactions mono et bimoléculaires, les réactions en phase liquide sont donc équivalentes aux réactions conduites en phase gazeuse sous haute pression. Par conséquent, à températures égales, les réactions thermiques en phase liquide des hydrocarbures et des dérivés du pétrole fournissent beaucoup plus de produits de condensation et moins de produits de décomposition. Le résultat total de la transformation en phase liquide des hydrocarbures est plus ou moins influencé par l'effet de cage et la solvatation. Lorsqu'une molécule d'hydrocarbure se dissocie en radicaux en phase gazeuse, ses fragments se dispersent immédiatement. En phase liquide, les radicaux sont entourés d'une « cage » que constituent les molécules voisines. Pour pouvoir s'éloigner à une distance où ils deviendront des particules indépendantes, les radicaux ont à franchir une barrière d'activation supplémentaire égale à l'énergie d'activation permettant au radical de quitter la cage. L'effet de cage peut faire varier l'énergie d'activation de la réaction globale en phase liquide par rapport à la réaction en phase gazeuse. La solvatation exerce un effet significatif sur la vitesse d'interaction des particules polaires. Son effet sur la cinétique des réactions homolytiques en phase liquide est ordinairement insignifiant. La vitesse des réactions thermiques des hydrocarbures ne varie, sous l'effet de la solvatation, que de 1,5-2 fois au maximum.

11.6. Procédés industriels de traitement thermique du pétrole et des différentes coupes pétrolières

Les principaux procédés de la conversion thermique du pétrole sont le craquage thermique, la pyrolyse et la cokéfaction.

Suivant les conditions dans lesquelles le procédé thermique est conduit, la matière première peut présenter tel ou tel état d'agréga-

tion : la pyrolyse est une réaction en phase gazeuse, la cokéfaction des résidus pétroliers se fait en phase liquide, alors qu'en craquage thermique d'une matière première lourde les phases gazeuse et liquide peuvent coexister.

Craquage thermique

Le *craquage thermique* des résidus lourds de transformation du pétrole est destiné à obtenir de l'essence auto (aujourd'hui ce procédé est périmé) ; du gas-oil hautement aromatique, matière première de la fabrication de noir de carbone ; des résidus de craquage qui fournissent du coke et un mazout de foyer peu visqueux.

On conduit le procédé à 470-540 °C sous 2 à 7 MPa. Lorsqu'on désire obtenir de l'essence auto, on prend des coupes relativement légères (200-350 °C). La matière première pour les fuels-oils peu visqueux, ainsi que pour le noir de carbone et le coke est constituée de résidus pétroliers : semi-goudrons et goudrons.

Les produits principaux du craquage thermique sont gaz hydrocarboné, essence de craquage, fraction lampant + gas-oil, gas-oil thermique, résidu de craquage. Le gaz de craquage thermique, riche en hydrocarbures non saturés (v. *Tableau 9.1*), est utilisé comme une matière première pétrochimique.

On trouvera ci-dessous le rendement en pour cent des produits du craquage thermique (matière de départ : mélange de goudron et de gas-oil catalytique) pour les cas où l'on vise à obtenir le maximum de résidu (I) ou de gas-oil thermique (II) :

	I	II
Gaz hydrocarboné	2,5	9,0
Tête de stabilisation	3,4	3,0
Essence de craquage	14,2	25,0
Fraction lampant + gas-oil .	3,9	
Gas-oil thermique		22,0
Résidu de craquage	74,4	39,0
Pertes	1,6	2,0

L'essence est caractérisée par une mauvaise stabilité chimique et un nombre d'octane peu élevé (66-68 selon la méthode Motor). L'essence de craquage ne peut être utilisée comme composant d'une essence auto qu'après une stabilisation supplémentaire.

La fraction lampant + gas-oil (200-350 °C) est un composant précieux du marine diesel-oil. Après un hydroraffinage il est possible de l'utiliser en tant qu'un composant des huiles diesel.

Le gas-oil thermique est le produit de départ de la fabrication de carbone technique. Le résidu de craquage (fraction bouillant au-dessus de 350 °C) est utilisé comme combustible pour chaudière. Il se caractérise par une chaleur de combustion plus élevée, ainsi que par un point de congélation et une viscosité moins élevés que le fuel-oil de distillation directe.

Pyrolyse

La destination principale de la *pyrolyse* des hydrocarbures est la préparation d'alcènes inférieurs. Le procédé est conduit à 700-1000 °C sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

C'est l'éthane qui est la matière première optimale pour fabriquer l'éthylène, dont le rendement atteint alors 80 % (massiques). La pyrolyse du propane et du butane fournit également une bonne quantité d'éthylène: respectivement, jusqu'à 47 et 45 % (massiques). La pyrolyse d'alcanes ramifiés donne de préférence du propylène et aussi, à température élevée, de l'allène et du méthylacétylène. Le rendement en alcènes inférieurs est peu important lors de la pyrolyse des cycloalcanes et des arènes.

Pour produire de l'éthylène, l'industrie se sert surtout de fractions pétrolières et non de composés individuels. Les meilleurs rendements en éthylène à partir d'une matière première liquide sont atteints dans la pyrolyse d'essences légères à base paraffinique avec, comme produits secondaires, alcènes, cycloalcènes et alcadiènes à masse moléculaire plus élevée, arènes, etc.

Vu les hausses permanentes du prix des essences de distillation directe et l'insuffisance de leurs réserves, dans beaucoup de pays on utilise comme matière première de la pyrolyse les fractions lampant

Tableau 11.1

Rendement maximal en principaux produits de la pyrolyse suivant les différentes matières premières (% massiques)

Produits	Matières premières					
	Ethane	Propane	*n*-Butane	Essence légère	Essence	Gas-oil
Ethylène	81,6	46,9	44,5	42,3	34,1	29,4
Propylène	2,0	18,7	17,2	15,9	16,0	11,6
Butadiène	3,0	2,9	4,4	4,7	4,9	10,6
Arènes	1,0	4,0	4,5	8,3	11,4	10,6

et gas-oil distillant entre 170 et 380 °C. Le *Tableau 11.1* rassemble les rendements en produits de la pyrolyse suivant la matière première utilisée.

La tendance actuelle consiste à utiliser pour la pyrolyse des matières premières toujours plus lourdes. Cela est dû aussi bien à la crise d'énergie et à la pénurie de pétrole qu'à une demande toujours croissante pour les sous-produits de la pyrolyse (propylène, butylènes, butadiène, arènes, etc.). Mais passer à une matière première plus lourde équivaut à moderniser considérablement les installations de pyrolyse, car il se forme alors plus de coke.

Le choix de la matière première est un grand problème économique : son coût représente plus de 70 % du prix de revient de l'éthylène. En règle générale, le choix de telle ou telle matière première est dicté par sa disponibilité et son coût, ainsi que par la possibilité de vendre tous les produits secondaires.

Cokéfaction

La *cokéfaction* est appelée à fournir du coke de pétrole, ainsi qu'à tirer une quantité supplémentaire de produits blancs à partir de résidus lourds.

Le coke de pétrole connaît beaucoup d'applications diverses : technologie chimique (agent de réduction), industrie des électrodes, préparation de Be_2C et TiC (aviation, engins et fusées), produit de départ de la fabrication de matériaux spéciaux utilisés pour construire ou revêtir les appareils chimiques.

Le coke de pétrole peut être préparé à partir de matières de base diverses : pétroles dégazolinés ; résidus du traitement primaire (fuels-oils, semi-goudrons et goudrons) ; produits d'origine secondaire : résidus de craquage, gas-oils lourds du craquage catalytique, résines de la pyrolyse, ainsi que les asphaltes naturels et les résidus de la fabrication d'huiles (asphaltes, extraits).

Il existe trois types de procédés industriels de cokéfaction : discontinu, semi-continu et continu. Les volumes de production et l'aspect technique du *procédé discontinu* de cokéfaction ne répondent plus au niveau actuel de l'industrie pétrolière. La *cokéfaction continue* en couche d'agent de transfert de chaleur n'est encore qu'au stade d'installations expérimentales. C'est donc le *procédé semi-continu* dans les installations de cokéfaction retardée qui est le plus répandu aujourd'hui.

La *cokéfaction retardée* des résidus de pétrole se déroule à 505-515 °C sous 0,2-0,3 MPa. En plus du coke de pétrole, on obtient gaz, essence, distillats de coke moyens et lourds. Les rendements des différents produits, ainsi que leur qualité, sont fonction de la composition chimique et fractionnée de la matière première et des conditions de cokéfaction. Nous donnons ci-après le bilan des matériaux pour la cokéfaction du goudron (I) et du résidu de craquage (II) :

	I	II
Gaz	5,9	5,0
Tête de stabilisation	2,7	2,2
Essence	13,0	5,5
Fraction lampant + gas-oil (180-350 °C)	27,0	24,3
Fraction 350-450 °C	16,4	18,0
Fraction 450 °C	8,0	9,0
Coke	24,0	33,0
Pertes	3,0	3,0

Le rendement en coke atteint 15 à 25 % (massiques), lorsqu'on utilise les résidus du traitement primaire de pétrole, et 30 à 35 % pour les produits secondaires.

Parallèlement au coke, il se forme une bonne quantité d'autres produits précieux, liquides ou gazeux. Leur rendement total va jusqu'à 70 % (massiques) par rapport à la matière de départ. La cokéfaction des résidus pétroliers lourds est un des meilleurs moyens de les transformer en matière première de la distillation. La cokéfaction est particulièrement efficace si tous les produits formés trouvent une application appropriée.

Les gaz de la cokéfaction retardée renferment à peu près les mêmes hydrocarbures que les gaz du craquage catalytique et peuvent servir de point de départ pour la synthèse pétrochimique.

L'essence de cokéfaction est de mauvaise qualité [indice d'octane 60 à 67 (selon la méthode Motor), teneur en soufre 1-2 %]. Elle n'est pas utilisable qu'après une purification. Les meilleurs procédés sont dans ce cas l'hydroraffinage et le reformage catalytique. Ces essences, riches en hydrocarbures non saturés (37 à 60 %), constituent de bonnes matières premières de quelques procédés pétrochimiques (procédé oxo, etc.).

La fraction lampant + gas-oil est utilisée comme composant des carburéacteurs et des combustibles pour moteur, ainsi qu'en qualité de matière première du craquage catalytique et de la fabrication de noir de carbone.

Références

Гориславец С. П. Пиролиз углеводородного сырья (Pyrolyse de la matière première hydrocarbonée). Киев, Наукова думка, 1977.

Магарил Р. З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов (Formation de carbone dans les transformations thermiques des hydrocarbures individuels et des produits pétroliers). М., Химия, 1973.

Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти (Bases théoriques des procédés chimiques de transformation de pétrole). М., Химия, 1976.

Рябов В. Д. Химия нефти и газа (Chimie du pétrole et du gaz). М., МИНХ и ГП, 1976.

Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа (Procédés de transformation du pétrole et du gaz). 2. М., Химия, 1980.

Справочник нефтехимика (Aide-mémoire de pétrochimiste). 1 и 2. Под ред. С. К. Огородникова. Л., Химия, 1978.

Сюняев З. И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса (Fabrication, purification et utilisation du coke de pétrole). М., Химия, 1973.

CHAPITRE 12

TRANSFORMATIONS THERMOCATALYTIQUES DES HYDROCARBURES DU PÉTROLE ET DU GAZ

L'augmentation du volume de production des produits pétroliers, l'élargissement de leur gamme et l'amélioration de leur qualité dans les conditions où le raffineur a de plus en plus affaire à des pétroles sulfureux, hautement sulfureux et paraffineux, tout cela a rendu nécessaire un développement accéléré des procédés secondaires, surtout des procédés catalytiques.

A peu près 75 % de tous les produits de l'industrie chimique, pétrolière et pétrochimique de l'U.R.S.S. sont aujourd'hui obtenus à l'aide de catalyseurs. Plus de 90 % des procédés chimiques nouveaux sont basés sur l'emploi de catalyseurs.

L'industrie pétrolière utilise le plus largement les procédés catalytiques d'obtention de combustibles: craquage catalytique, reformage, hydroraffinage, alcoylation, isomérisation et hydrocraquage. Les procédés catalytiques d'hydroraffinage et d'hydrocraquage sont en plus utilisés pour la fabrication d'huiles de pétrole de haute qualité et de paraffines.

12.1. Généralités sur la catalyse et les catalyseurs

Suivant la nature de l'interaction du catalyseur avec les corps réagissants et le type des produits intermédiaires, on distingue les *réactions* (et les *catalyseurs*) *d'oxydo-réduction* et *acido-basiques*.

De nombreux catalyseurs industriels sont *bifonctionnels*, car un catalyseur d'oxydo-réduction est porté sur une substance acide. D'autre part, il y a beaucoup de sulfures et d'oxydes qui manifestent eux-mêmes à la fois une activité oxydo-réductrice et une activité acido-basique.

Mécanisme d'action des catalyseurs d'oxydo-réduction

Dans les réactions d'oxydo-réduction, l'action catalytique serait le résultat de la formation de liaisons homopolaires entre les molécules adsorbées des espèces réagissantes et les centres actifs du cataly-

seur. Ces réactions sont catalysées par des métaux et des semiconducteurs.

L'activité des métaux de transition (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir, Pt . . .) dans les réactions d'oxydo-réduction s'explique par le caractère insaturé de leurs couches *d*. L'électron célibataire de l'orbitale *d* non complétée agit comme une « valence libre » d'une façon analogue à un radical libre. Si la molécule adsorbée possède des orbitales vacantes, on peut s'attendre à la formation de liaisons π avec ces centres actifs. Une molécule qui agit comme donneur d'une paire d'électrons peut former une liaison de coordination avec une orbitale vacante du catalyseur.

Dans le cas des semiconducteurs, les valances libres (électrons libres et lacunes électroniques) apparaissent suite à une coordination incomplète des atomes du réseau cristallin. Ordinairement, cela est dû à différents défauts du cristal de semiconducteur. Ainsi, un nœud du réseau où le cation est absent, se comporte comme une charge négative, en repoussant les électrons des nœuds voisins, ces électrons pouvant être déplacés de la bande de valence dans la bande de conduction. L'apparition d'électrons dans la bande de conduction d'un semiconducteur peut aussi être due à la présence dans le cristal de diverses impuretés.

Il existe plusieurs voies possibles selon lesquelles une molécule peut réagir avec un centre actif donné. Plusieurs molécules peuvent être liées à un seul centre actif. D'autre part, comme le postulait la théorie de Balandine et comme cela a été démontré pour les complexes à plusieurs centres des métaux de transition, un événement catalytique élémentaire peut être le fait d'un groupe de deux, trois ou plusieurs centres (doublets, multiplets).

Ainsi, l'activité catalytique est en rapport direct avec le nombre de valences libres à la surface du catalyseur. Pourtant, il n'existe pas encore de théorie générale de la catalyse en raison de l'extrême complexité du processus catalytique.

Catalyse acide

La *catalyse acide* est fréquemment utilisée dans l'industrie pétrolière. L'effet catalytique des acides est dû à la formation de cations (dits *carbocations* ou *ions carbonium*) lors de leur interaction avec les hydrocarbures. Normalement, les carbocations se forment par transfert d'un proton de l'acide à une molécule d'hydrocarbure non saturé:

$$HX + CH_3CH = CHR \rightarrow CH_3CH_2CH^+R + X^-$$

Les acides de Lewis sont des accepteurs énergiques de paire d'électrons et peuvent également amorcer une réaction faisant inter-

venir un ion carbonium:

$$AlX_3 + RX \rightarrow R^+HAlX_3^-$$

La formation de carbocations en présence d'halogénures acides est favorisée si le système comporte une certaine quantité d'halogénures d'alcoyle:

$$AlX_3 + RX \rightarrow R^+ + AlX_4^-$$

Ici les halogénures d'alcoyle jouent le rôle de promoteurs.

Les carbocations sont extrêmement réactifs. Les constantes de vitesse des réactions ioniques sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles des réactions radicalaires analogues. On peut juger de la stabilité relative des carbocations d'après leurs chaleurs de formation (en kJ/mol):

CH_3^+	1097	$CH_3CH_2CH_2CH_2^+$	883
$CH_3CH_2^+$	955	$CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3$	812
$CH_3CH_2CH_2^+$	917	$(CH_3)_3C^+$	737
$CH_3\overset{+}{C}HCH_3$	833	$(CH_3)_3CCH_2^+$	812

Il découle de ces données que la stabilité des carbocations croît dans l'ordre: primaire < secondaire < tertiaire.

Les réactions principales des carbocations sont, ainsi que dans le cas des radicaux, la décomposition monomoléculaire selon la règle β et les réactions bimoléculaires de substitution et d'addition. Une particularité importante qui distingue les carbocations des radicaux est l'aptitude de ces premiers à l'isomérisation.

Réactions des carbocations

Isomérisation. Les carbocations s'isomérisent par transfert soit d'un ion hydrure, soit d'un anion méthyle:

$$\overset{+}{C}H_2CH(\boxed{H:})CH_2CH_2CH_3 \rightleftarrows CH_3\overset{+}{C}HCH(\boxed{H:})CH_2CH_3 \rightleftarrows CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_2CH_3$$

$$CH_3\overset{+}{C}HCH_2\boxed{:CH_3} \rightleftarrows CH_3\underset{CH_3}{C}H\overset{+}{C}H_2 \rightleftarrows CH_3\underset{+}{\overset{CH_3}{C}}CH_3 + 76\ kJ/mol$$

Un tel déplacement se fait rapidement de l'ion carbonium primaire au secondaire et puis au tertiaire qui est le plus stable.

Décomposition suivant la règle β. C'est la plus faible liaison β-C—C des carbocations qui se rompt d'habitude. La réaction est endothermique:

$$\overset{+}{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2{=}CH_2 + \overset{+}{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 - 92\ kJ/mol$$

Les tendances à la décomposition diminuent lorsqu'on passe de l'ion primaire au secondaire et de l'ion secondaire au tertiaire. Si pour la décomposition du cation octyle primaire il suffit de 92 kJ/mol, celle du cation octyle secondaire exige 176 kJ/mol.

L'aptitude à la décomposition augmente lors du détachement d'un ion secondaire et — encore plus — d'un ion tertiaire:

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + \overset{+}{C}(CH_3)_2CH_2CH_3 - 21\ kJ/mol$$

La comparaison des énergies de décomposition et d'isomérisation montre que l'isomérisation doit être, dans la plupart des cas, antérieure à la décomposition. La formation préférentielle de carbocations tertiaires stables aurait pour résultat une accumulation d'isostructures lors de la décomposition de carbocations alcoyles non ramifiés à nombre élevé de carbones.

Addition des carbocations aux alcènes et aux arènes. C'est la réaction inverse par rapport à celle de décomposition des carbocations:

$$(CH_3)_3\overset{+}{C} + CH_2{=}\underset{}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2\overset{+}{C}(CH_3)_2$$

$$(CH_3)_3\overset{+}{C} + C_6H_6 \longrightarrow [C_6H_6C(CH_3)_3]^+ \text{ (cycle: } C(CH_3)_3,\ H,\ H,\ +)$$

La variation de l'effet thermique est également inversée.

Perte d'un proton par un carbone adjacent et transfert de proton à une molécule d'alcène. Exemple:

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + H^{\bullet}$$

$$\overset{+}{C}H_2CH(CH_3)CH_3 + CH_3CH{=}CHCH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2{=}C(CH_3)CH_3 + CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 + 42\ kJ/mol$$

La réaction énergétiquement la plus favorisée est celle qui fait que le proton se détache d'un carbocation primaire, le produit final étant un carbocation tertiaire.

Arrachement d'un ion hydrure à une molécule d'hydrocarbure. Exemple:

$$CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 + CH_3CH(CH_3)CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH_3 + 67\ kJ/mol$$

Dans cette réaction, l'activité des carbocations diminue égale ment dans l'ordre :

$$R^+_{prim} > R^+_{sec} > R^+_{tert}$$

Les réactions des carbocations se déroulent toujours soit en phase liquide, soit à la surface d'un catalyseur solide. La solvatation en solution et l'adsorption à la surface solide font sensiblement varier les effets thermiques des réactions ioniques. Dans les conditions pratiques, les rapports entre les différentes réactions ioniques peuvent donc s'écarter notablement des valeurs théoriques.

Activité, sélectivité et stabilité des catalyseurs

Une même réaction peut se dérouler en présence de catalyseurs différents. La vitesse d'une réaction donnée en fonction de la nature des catalyseurs utilisés caractérise l'activité de ces derniers. Comparons, par exemple, les constantes relatives de vitesse dans la réaction d'hydrogénation de l'éthylène en présence de quelques catalyseurs différents :

Cr	1	W	1
Ni	13	Pt	100
Rh	1800	Pd	1000
Ta	1		

Ainsi, le rhodium est le plus actif parmi les catalyseurs de l'hydrogénation de l'éthylène.

Dans la majorité des cas, il y a, en présence d'un catalyseur, toute une série de réactions parallèles ou consécutives, autres que la réaction principale. La part des produits de départ transformée en produit désiré caractérise la sélectivité d'un catalyseur. La sélectivité de la réaction conduite sur un catalyseur donné est en outre fonction des conditions du mode opératoire.

Une caractéristique importante d'un catalyseur est son aptitude à conserver son activité dans le temps (sa stabilité). Lors d'une catalyse homogène, le catalyseur liquide est désactivé avec le temps par accumulation de produits qui diminuent sa concentration. Les raisons de la réduction de l'activité des catalyseurs solides sont beaucoup plus multiples. Ces catalyseurs sont susceptibles de diverses modifications physiques ou chimiques.

Les métaux recristallisent à la longue sous l'effet de la température, ce qui conduit à la variation de la surface spécifique ou du nombre de centres actifs d'un catalyseur. Les effets mécaniques et thermiques détruisent avec le temps les particules du catalyseur. Parfois, pour améliorer la résistance à la recristallisation, on ajoute à un catalyseur de faibles quantités de promoteurs de structuration qui inhibent la recristallisation.

Les modifications chimiques des catalyseurs résultent de la chimisorption à leur surface d'impuretés contenues dans la matière première ou de produits de leur décomposition. Le catalyseur est empoisonné. Les substances qui abaissent l'action d'un catalyseur s'appellent *poisons*. Si, après élimination d'un tel poison catalytique à partir de la matière première, l'activité du catalyseur se trouve rétablie quelque temps plus tard, on dit que l'empoisonnement est *réversible*. Ainsi, le catalyseur au platine utilisé dans le reformage est réversiblement empoisonné par la vapeur d'eau, l'oxyde et le dioxyde de carbone. Ces composés étant éliminés de la matière première, l'activité du catalyseur se rétablit. Dans les cas où le catalyseur ne redevient plus actif, même si la matière de base est débarrassée du poison, l'empoisonnement est *irréversible*. Ce type de poison est représenté, dans les procédés de traitement du pétrole, par les composés du soufre, de l'azote et d'autres hétéroatomes, ainsi que par les composés organométalliques contenus dans les produits de départ. Ici l'activité ne peut être rétablie que par la régénération du catalyseur, au cours de laquelle on élimine les impuretés chimisorbées.

Dans les procédés de transformation catalytique des hydrocarbures, on observe une accumulation constante de coke à la surface du catalyseur. Ces dépôts de coke empêchent l'accès de la surface active du catalyseur aux molécules de matière traitée. Pour éliminer ces dépôts, on se sert d'oxygène de l'air, de dioxyde de carbone ou de vapeur d'eau.

12.2. Craquage catalytique

Les réactions de *craquage catalytique* des hydrocarbures suivent un mécanisme carbocationique en chaîne. Dans les conditions du mode opératoire, les hydrocarbures participent, en plus du craquage, aux réactions d'alcoylation, d'isomérisation, de polymérisation, d'hydrogénation et de désalcoylation.

Transformations des alcanes

Une partie des molécules d'alcanes subit d'abord le craquage thermique. Les oléfines formées s'attachent les protons du catalyseur pour se transformer en *carbocations*:

$$RCH=CH_2+H^+A^- \rightarrow R\overset{+}{C}HCH_3+A^-$$

L'ion *carbonium* issu de cette réaction arrache un ion hydrure à une molécule d'alcane:

$$R\overset{+}{C}CH_3+CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH_2CH_3+CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$$

La suite de la réaction est un processus en chaîne.

Le carbocation peut se décomposer (suivant la règle β):

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2 + \boxed{CH_2{=}CH_2}$$

Mais l'éthylène, produit de la décomposition du carbocation primaire, se forme en quantités bien faibles, la vitesse d'isomérisation des ions étant très élevée.

L'isomérisation se fait soit par déplacement de l'ion hydrure, soit par déplacement de l'anion méthyle. Dans le premier cas, les ions secondaires qui en résultent gardent leur chaîne hydrocarbonée droite. La chaleur dégagée lors de l'isomérisation est utilisée pour la décomposition. Toutes ces transformations peuvent être schématisées comme suit:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2 + \boxed{CH_2{=}CHCH_3}$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2 + \boxed{CH_2{=}CHCH_2CH_3}$$

L'isomérisation du carbocation avec déplacement de l'anion méthyle donne des produits à squelette carboné ramifié:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \rightleftarrows CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)\overset{+}{C}H_2$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2 + \boxed{CH_2{=}C(CH_3)_2} \leftarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}(CH_3)CH_3$$

L'alternance isomérisation exothermique-décomposition β endothermique se poursuit jusqu'à ce qu'il se forme des carbocations qui contiennent 3 à 5 atomes de carbone. L'effet thermique de l'isomérisation de ces carbocations ne suffit plus pour couvrir les dépenses de chaleur nécessitées par la décomposition. Les carbocations en C_3-C_5 attaquent donc, après isomérisation, la molécule initiale, lui arrachant un ion hydrure:

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2 \rightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH_3$$

$$CH_3\overset{+}{C}HCH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{CH_3CH_2CH_3} + CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$$

Ensuite tout le cycle de réactions se répète. La chaîne de réactions est rompue au moment où le carbocation rencontre l'anion du catalyseur :

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2 + A^- \longrightarrow CH_3CH_2CH_2A$$

Le premier stade — détachement d'un ion hydrure de l'alcane — est le plus rapide dans le cas où l'ion hydrure serait détaché d'un carbone tertiaire. Le craquage des alcanes ramifiés se déroule donc plus vite que celui des alcanes normaux. Or, la décomposition des ions est le plus aisée quand ce sont les carbocations tertiaires qui se détachent. Ainsi, les isostructures prédominent dans les produits de décomposition des alcanes normaux en C_4 ou plus.

La vitesse du craquage catalytique des alcanes est supérieure d'un ou deux ordres de grandeur à celle de leur craquage thermique.

Transformation des cycloalcanes

La vitesse du craquage catalytique des cycloalcanes est proche de la vitesse du craquage des alcanes à même nombre de carbones. Elle croît en présence d'un carbone tertiaire.

Le stade d'initiation — formation de carbocations — est identique pour les hydrocarbures saturés cycliques et acycliques. La haute température favorise l'apparition d'un nombre réduit d'alcènes qui se transforment en carbocations par addition d'un proton du catalyseur.

Les ions carbonium formés arrachent un ion hydrure à une molécule de cycloalcane. L'ion hydrure est détaché plus facilement d'un carbone tertiaire que d'un carbone secondaire, c'est pourquoi la profondeur du craquage augmente parallèlement au nombre de substituants dans le noyau :

Structure de la molécule		CH_3 / CH_3	CH_3 / H_3C / CH_3	H_3C / CH_3
Profondeur du craquage, en %	47	75,6	78,6	51,8

Les néostructures (diméthyl-1,1 cyclohexane) détachent un ion hydrure d'un carbone secondaire, le taux de transformation étant dans ce cas voisin de celui du cyclohexane non substitué.

L'ion cyclohexyle peut se dédoubler suivant deux voies : 1° *avec rupture du cycle* et 2° *sans rupture du cycle*.

1°

$$\text{(ion cyclohexyle, R)} \longrightarrow CH_2=\overset{\overset{R}{|}}{C}CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$$

La rupture de la liaison C—C fournit un ion alcényle qui s'isomérise facilement en un ion du type allyle:

$$H_2C=C(R)CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2 \rightarrow H_2C=CR\overset{+}{C}HCH_2CH_2CH_3$$

Ce dernier peut se décomposer suivant la règle β, arracher un ion hydrure à l'hydrocarbure initial ou céder un proton à l'alcène ou au catalyseur.

Le craquage du cyclohexane suivant cette voie conduit à des alcènes et à des diènes.

2° L'ion cyclohexyle peut transférer son proton à l'alcène ou au catalyseur, se transformant en cycloalcène:

$$\text{R} \quad \xrightarrow[H^+]{} \quad \text{R}$$

Energétiquement, cette option est plus avantageuse que la rupture d'une liaison C—C (1).

Les cycloalcènes sont craqués plus vite que les cycloalcanes, avec un rendement notable en arènes.

Le rendement des arènes atteint 25 % et plus par rapport à la somme des produits de transformation des cyclohexanes. Les gaz issus du craquage des cycloalcanes sont plus riches en hydrogène que les gaz du craquage des alcanes.

On observe également une isomérisation réversible cyclohexanes-cyclopentanes:

$$+ \rightleftarrows H_2\overset{+}{C} \rightleftarrows H_3C\;+$$

Dans les conditions du craquage catalytique, les cyclopentanes sont plus stables que les cyclohexanes. Si la molécule de cycloalcane renferme de longues chaînes latérales, une telle chaîne peut s'isomériser, et la molécule peut être désalcoylée.

Les cycloalcanes à deux cycles présentent un taux d'aromaticité plus élevé que dans le cas des monocycliques. Ainsi, lors du craquage catalytique de la décaline (500 °C) le rendement en arènes est d'à peu près 33 % par rapport à la décaline transformée. Le craquage de la tétraline, conduit dans les mêmes conditions, donne encore plus d'aromatiques (87,6 %).

Transformation des alcènes

La vitesse du craquage catalytique des alcènes est de deux ou trois ordres de grandeur supérieure à celle du craquage des alcanes correspondants, ce qui s'explique par la facilité de la formation de carbocations à partir d'alcènes:

$$H_2C{=}CHCH_2CH_3 + H^+ \longrightarrow H_3C\overset{+}{C}HCH_2CH_3 + 724\ \text{kJ/mol}$$

L'addition d'un proton à une molécule d'alcène fournit le même ion que celui qui résulte du détachement d'un ion hydrure d'une molécule d'alcane: cela fait que leurs réactions sont semblables dans les conditions du craquage catalytique.

Parallèlement à la formation d'alcanes et d'alcènes inférieurs, le craquage catalytique des alcènes engendre des cycloalcanes et des arènes. Le mécanisme de ces processus peut être schématisé:

$$CH_2{=}CH\overset{+}{C}H_2 + CH_2{=}C(CH_3)CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CH_2\overset{+}{C}(CH_3)CH_3 \longrightarrow + \text{(cyclopentane-1,1-diméthyl: } C_5H_8(CH_3)_2\text{)}$$

Ce produit peut ensuite s'isomériser en cycle hexagonal et se transformer en arène.

Transformation des arènes

Les arènes non substitués demeurent stables dans les conditions du craquage catalytique. Les arènes méthylés réagissent à peu près aussi vite que les alcanes. Les dérivés alcoylés dont la chaîne comporte deux carbones ou plus, sont craqués avec environ la même vitesse que les alcènes.

La désalcoylation est la réaction principale des arènes alcoylés: l'affinité protonique du noyau aromatique est plus prononcée que

son affinité pour l'ion alcoyle:

H^+ / R $\rightleftarrows$ $+ R^+$

La réaction est d'autant plus rapide que la chaîne du substituant alcoyle est plus longue.

Dans le cas des arènes méthylés, le détachement du carbocation est énergétiquement défavorisé. Leurs réactions principales sont la disproportionnation (a) et l'isomérisation suivant la position des substituants (b):

a) $$2C_6H_5CH_3 \rightleftarrows C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$$

b) CH_3 / CH_3 $\rightleftarrows$ H_3C—CH_3 $\rightleftarrows$ CH_3 / CH_3

Les arènes polycycliques sont solidement sorbés sur le catalyseur, étant soumis à une destruction graduelle et à une redistribution de l'hydrogène qui donne du coke.

Catalyseurs du craquage catalytique

Les premiers catalyseurs du craquage catalytique ont été des argiles naturelles: silicoaluminates amorphes du type montmorillonite ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$). Ces catalyseurs sont peu stables thermiquement. Ils ne donnent pas plus de 20 à 30 % (massiques) d'essence.

Aujourd'hui, les silicoaluminates naturels sont pratiquement remplacés par des substances synthétiques, amorphes elles aussi. Ces dernières comportent 10 à 30 % d'Al_2O_3, 90 à 70 % de SiO_2 et un peu d'autres oxydes (Fe_2O_3, CaO). Les procédés utilisant les catalyseurs synthétiques assurent les rendements en essence de l'ordre de 34 à 36 % (massiques). Les silicoaluminates synthétiques utilisés par l'industrie sont de deux types: à basse teneur en silice qui renferment 10 à 15 % d'Al_2O_3 et à haute teneur en silice qui contiennent 20 à 30 % d'Al_2O_3.

Les premiers sont moins chers, mais aussi moins actifs et stables que les catalyseurs à haute teneur en silice. La bonne stabilité des silicoaluminates à haute teneur en silice fait que leur consommation

est, à conditions égales, inférieure de 50-60 % à celle des catalyseurs à basse teneur en silice.

Le problème de la nature des centres actifs des silicoaluminates n'est pas encore définitivement élucidé. L'activité catalytique est attribuée aussi bien aux centres acides de Brönsted qu'aux centres acides de Lewis. Il est probable que l'atome d'aluminium dans une structure du type

```
                O–
                |
–O–Al–O–Si–O–
      |         |
      O         O
      |         |
```

est un acide au sens de Lewis: accepteur de paire d'électrons.

L'apparition du proton — acide fort au sens de Brönsted — est possible par hydratation de l'alumosilicate. Les échantillons hydratés qui renferment quelque 1,5 % d'eau sont plus actifs et stables que ceux qui ne le sont pas.

Parmi les catalyseurs utilisés dans le craquage, les zéolites naturelles ou synthétiques (silicoaluminates cristallins) sont les catalyseurs les plus actifs et sélectifs. L'emploi de catalyseurs aux zéolites fait croître le rendement en essence jusqu'à 45-47 %, sans qu'aucune caractéristique du procédé soit altérée. Ces catalyseurs résistent mieux aux poisons et à la température élevée.

La résistance mécanique des zéolites étant mauvaise, on ne les emploie pas à l'état pur comme catalyseurs industriels. Ordinairement, on en introduit 5 à 20 % dans une matrice amorphe de silicoaluminate qui possède une structure suffisamment solide.

Macrocinétique du craquage catalytique

Ainsi que tout processus catalytique, le craquage catalytique comporte plusieurs étapes: la matière première parvient à la surface du catalyseur (diffusion vers la surface), pénètre dans les pores du catalyseur (diffusion interne), est chimisorbée sur les centres actifs du catalyseur et entre en réactions chimiques. Ensuite il y a désorption des produits de craquage et de la matière première n'ayant pas réagi de la surface, diffusion à l'extérieur des pores du catalyseur et évacuation des produits de la zone réactionnelle.

Si le mécanisme des transformations d'hydrocarbures individuels dans les conditions du craquage catalytique est connu d'une façon assez détaillée, il reste encore bien des problèmes non résolus dans le domaine de la transformation des coupes pétrolières. Il est difficile d'étudier la cinétique et d'établir les modèles mathématiques des processus de transformation de pétrole tels que le craquage catalytique, car ce sont des processus à plusieurs échelons qui utilisent

comme matière de base des mélanges d'hydrocarbures de classes différentes. La vitesse de transformation de la matière première industrielle sert ici de critère qui caractérise la somme des différentes réactions des hydrocarbures. Voilà pourquoi, en établissant le modèle cinétique du craquage catalytique, on se limite habituellement à l'examen des schémas simples et des réactions d'ordre 1.

Craquage catalytique dans l'industrie

Le procédé est destiné à obtenir de l'essence à indice d'octane élevé et de l'huile diesel en partant des coupes distillant entre 300 et 500 °C. Parallèlement, on obtient des gaz à teneur élevée en hydrocarbures C_3-C_4, ainsi que des gas-oils lourds.

On conduit le craquage catalytique à 450-525 °C et sous une pression voisine de la pression atmosphérique (0,06 à 0,14 MPa) en présence de catalyseurs aux silicoaluminales.

La quantité et la qualité des produits du craquage catalytique sont fonction de la nature de la matière à transformer et du catalyseur, ainsi que du régime opératoire. Les installations de craquage catalytique produisent du gaz humide, de l'essence instable, du gas-oil catalytique léger et lourd. Parfois on prélève de la ligroïne.

On trouvera ci-dessous les rendements (% massiques) en produits principaux pour le craquage catalytique conduit sur un catalyseur amorphe au silicate d'alumine (I) et sur un catalyseur aux zéolites (II):

	I	II
Gaz d'hydrocarbures C_1-C_4	17,0	22,4
Essence (point initial-195 °C)	28,0	48,2
Gas-oil léger (195-280 °C)	18,0	9,0
Matière première de la fabrication de carbone technique (280-420 °C)	15,0	9,5
Gas-oil lourd (plus de 420 °C)	15,5	3,2
Coke de carbonisation	5,5	6,7

Le **gaz hydrocarbure** contient 80 à 90 % de fraction C_3-C_4. On l'utilise après séparation dans les procédés d'alcoylation, de polymérisation, dans la fabrication d'éthylène, propylène, butadiène, isoprène, polyisobutylène, agents tensio-actifs, etc.

La **fraction essence** (point initial 195 °C) est utilisée comme composant des essences auto et d'aviation. Elle comporte 20 à 30 % (massiques) d'arènes, 8 à 15 % de cycloalcanes et 45 à 50 % d'alcanes. L'indice d'octane de la fraction est de 78-85 (méthode Motor).

Le **gas-oil léger** (point initial 175 à 200 °C, point final 320 à 350 °C) est appliqué comme composant de l'huile diesel, comme matière première dans l'obtention du noir de carbone, ainsi qu'en

qualité de diluant pour les fuel-oils. L'indice de cétane est de 45-56 pour le gas-oil catalytique léger tiré des hydrocarbures paraffiniques et de 25-35 pour celui tiré des produits naphténo-aromatiques.

Le **gas-oil lourd** est le produit résiduel du craquage catalytique. On s'en sert pour la préparation de fuels et en tant que matière première dans l'obtention du noir de carbone, dans le craquage thermique et la cokéfaction.

Les principaux avantages du craquage catalytique par rapport au thermique consistent en ce que la réaction est plus rapide en présence d'un catalyseur et que les produits obtenus sont plus précieux.

Nous donnons ici une appréciation comparative des procédés de craquage catalytique et thermique.

	Craquage thermique	Craquage catalytique
Conditions opératoires		
température, en °C	470-540	450-525
pression, en MPa	2,0-7,0	0,06-0,14
Caractéristiques des produits		
Gaz	Principalement, la fraction C_1-C_2	Essentiellement, la fraction C_3-C_5
Essence	Contient une quantité notable d'alcanes normaux, d'alcènes et de diènes	Contient beaucoup d'alcanes ramifiés et d'arènes
Mécanisme réactionnel	Radicalaire en chaîne	Carbocationique en chaîne

12.3. Reformage catalytique

Le *reformage catalytique* consiste à améliorer l'indice d'octane des fractions essences qui l'ont trop bas par transformation des alcanes et des cycloalcanes de ces fractions en isoalcanes et en arènes.

Les bases scientifiques du procédé de reformage catalytique ont été jetées au début du XX[e] siècle. Zélinski a démontré en 1911 qu'on pouvait déshydrogéner les cycloalcanes hexagonaux en arènes sur un catalyseur au platine ou au palladium sans qu'aucune réaction parasite intervienne. La même année, Ipatiev réalise cette réaction sur un oxyde métallique comme catalyseur. En 1936, trois laboratoires soviétiques découvrent simultanément la réaction de déshydro-

cyclisation des alcanes en arènes: Moldavski et Kamoucher ont réalisé cette réaction sur de l'oxyde de chrome à 450-470 °C; Karjev et collaborateurs sur un catalyseur au cuivre-chrome à 500-550 °C; Kazanski et Platé en utilisant du platine sur charbon actif, à 304-310 °C.

Fondements chimiques du reformage catalytique

Alcanes. Au cours du reformage, ces hydrocarbures sont soumis à l'isomérisation (1), à la déshydrocyclisation (2) et au craquage hydrogénant (3).

(1) L'*isomérisation* des alcanes conduit, dans ces conditions, à la formation d'isomères peu ramifiés à indice d'octane plus élevé que chez les hydrocarbures normaux. La réaction se déroule avec intervention de carbocations.

(2) La *déshydrocyclisation*, une des principales réactions du reformage, consiste à transformer les alcanes normaux, à bas indice d'octane, en arènes dont l'indice d'octane est élevé:

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_6H_5{-}R + 4H_2$$

La déshydrocyclisation se déroule avec absorption de chaleur (251 ± 17 kJ/mol), la constante d'équilibre de la réaction augmentant avec l'élévation de température. La pression déplace l'équilibre vers la gauche: dans le sens de l'hydrogénation des arènes. Pourtant, en pratique, le procédé est conduit sous une pression élevée d'hydrogène afin de réduire les dépôts de coke sur le catalyseur. La vitesse de déshydrocyclisation augmente parallèlement à la longueur de la chaîne carbonée des alcanes.

Le mécanisme de l'aromatisation des alcanes n'est pas tout à fait clair. On considère qu'en présence de catalyseurs d'oxydo-réduction la réaction se déroule suivant le schéma: alcane → cycloalcane → arène.

Pourtant, en l'absence de centres actifs acides la réaction est lente. Lorsqu'on utilise un catalyseur bifonctionnel qui possède à la fois des centres actifs d'oxydo-réduction et acides, un autre schéma est possible: déshydrogénation de l'alcane normal (sur métal), formation d'un carbocation (avec intervention de centres acides), cyclisation de l'ion, perte d'un proton avec dégagement de cycloalcène, déshydrogénation du cycloalcène (sur métal), ou bien, sous une forme générale: alcane → alcène → cycloalcène → arène.

La déshydrocyclisation des alcanes conduit à tous les arènes

isomères théoriquement possibles:

$$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[4H_2]{}$$

Si la chaîne principale de l'alcane de départ comporte moins de six carbones, l'aromatisation est précédée d'une isomérisation de l'alcane qui a pour résultat l'allongement de la chaîne:

$$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[4H_2]{}$$

Les alcanes à 10 carbones ou plus forment des arènes à cycles condensés. Ainsi, le décane se transforme en naphtalène:

$$\xrightarrow[7H_2]{}$$

Les arènes à chaînes latérales suffisamment longues peuvent former, de façon analogue, des cycles supplémentaires:

$$\xrightarrow[3H_2]{}$$

La déshydrocyclisation des alcanes conduit aux homologues du benzène et du naphtalène qui portent le nombre maximal de substituants méthyles que leur permet la structure de l'alcane initial.

(3) L'*hydrocraquage* (*craquage hydrogénant*) fournit des alcanes inférieurs:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{H_2} \begin{cases} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_4 \\ CH_3CH_2CH_2CH_3 + CH_3CH_3 \\ 2CH_3CH_2CH_3 \end{cases}$$

Cette réaction est parfois appelée *hudrogénation destructive*. Il y aurait d'abord craquage sur les centres acides du catalyseur, puis hydrogénation des alcènes formés sur les centres d'oxydo-réduction du métal. L'effet thermique total de la réaction est positif.

On trouvera ci-dessous les résultats du reformage de l'hexane sous 0,7 MPa pour une vitesse volumique d'alimentation en matière première de 2 h^{-1}:

	474 °C	500 °C	525 °C
Taux de conversion, en %	80,2	86,8	90,4
Rendement par rapport à l'alcane converti, en % (mol.)			
arènes	16,6	24,1	27,4
produits d'isomérisation	58,0	36,9	23,4
produits d'hydrocraquage	25,0	38,0	49,0

Cycloalcanes. Au cours du reformage, les cycloalcanes sont déshydrogénés en arènes (1), isomérisés (2), hydrogénés avec rupture de cycle (3) et hydrocraqués (4):

(1) Déshydrogénation: méthylcyclohexane → toluène $+ 3H_2 - 200$ kJ/mol

(2) Isomérisation: méthylcyclohexane → éthylcyclopentane (C_2H_5) ou diméthylcyclopentane (CH_3, CH_3) $- 20$ kJ/mol

(3) Hydrogénation, H_2: méthylcyclohexane → $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 + 50$ kJ/mol

(4) Hydrocraquage, H_2: méthylcyclohexane → cyclohexane $+ CH_4 + 54$ kJ/mol; → $CH_3CH_2CH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_3$

Les réactions d'hydrogénation-déshydrogénation appartiennent aux réactions d'oxydo-réduction. Elles sont catalysées par les

métaux ou leurs combinaisons qui accélèrent le transfert d'électrons. L'isomérisation se déroule suivant un mécanisme ionique, étant catalysée par les acides et les oxydes acides.

Les proportions respectives des réactions (1) à (4) sont déterminées par les facteurs thermodynamiques et cinétiques ainsi que par l'activité du catalyseur. C'est l'aromatisation des cycloalcanes (1) qui est la plus désirée au cours du reformage. Le rendement en arènes croît parallèlement à l'élévation de température et à la diminution de pression. Si l'activité acide du catalyseur est élevée, l'isomérisation (2) joue un rôle plus important: le cyclohexane se transforme en cyclopentane.

Les cyclopentanes alcoylés subissent au cours du reformage les mêmes réactions que les cyclohexanes [(1)-(4)], mais leur vitesse d'aromatisation (1) est notablement moins élevée. Ils donnent en revanche plus de produits d'hydrocraquage (4). L'aromatisation des cyclopentanes alcoylés est précédée de leur isomérisation en cyclohexanes. La réaction se déroule suivant un mécanisme carbocationique:

$$CH_3 \;(+) \longrightarrow \overset{+}{C}H_2 \longrightarrow (+)$$

L'éthylcyclopentane s'aromatise plus aisément que le méthylcyclopentane:

$$CH_2CH_3 \;(+) \longrightarrow \overset{+}{C}HCH_3 \longrightarrow (+)\; CH_3$$

Cela s'explique par le fait que si dans le premier cas, le carbocation tertiaire s'isomérise en primaire, dans le second cas, il se transforme en cation secondaire, ce qui est beaucoup plus avantageux sur le plan énergétique.

Les cycloalcanes à plus de 10 carbones fournissent, lors du reformage, beaucoup de naphtalènes et d'autres arènes condensés.

Arènes. Les composés non substitués restent stables dans les conditions opératoires. Les arènes alcoylés sont soumis à l'isomérisation qui porte sur la position des substituants, à la disproportionnation et à la désalcoylation.

Le toluène subit la déméthylation et la disproportionnation des groupes méthyles avec formation de benzène et de xylènes.

Les xylènes sont, essentiellement, isomérisés, probablement suivant un mécanisme carbocationique, ce qui donne finalement un

mélange équilibré d'isomères *ortho*, *méta* et *para* ainsi que de l'éthylbenzène.

Les arènes qui ont des chaînes latérales plus longues sont désalcoylés selon le schéma:

$$C_6H_5-CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{H^+} [C_6H_6^+-CH_2CH_2CH_3] \longrightarrow C_6H_6 + C_3H_7^+$$

$$C_3H_7^+ \xrightarrow[H^+]{} C_3H_6 \xrightarrow{H_2} C_3H_8$$

Il en résulte un arène non substitué et un alcane.

Alcènes et cycloalcènes. Lors du reformage, ces composés subissent les réactions de redistribution de l'hydrogène avec formation d'alcanes, cycloalcanes et arènes (v. *Chapitre 7*).

Composés à hétéroatomes N, S, O. Ces combinaisons sont hydrogénées en NH_3, H_2S, H_2O et en hydrocarbure correspondant. Leur présence dans la matière première du reformage est indésirable. Ils empoisonnent vite les catalyseurs au platine. C'est pourquoi les matières premières qui renferment plus de 0,05 à 0,07 % de soufre et plus de 10^{-4} % d'azote passent par un hydroraffinage préalable.

L'examen des principales transformations des hydrocarbures de diverses classes montre que les conditions de reformage favorisent l'isomérisation et l'aromatisation des fractions essences. Du point de vue de la vitesse de réaction, les différentes réactions du reformage appartiennent à deux types: réactions rapides, dont déshydrogénation des cycloalcanes, isomérisation des alcanes et hydrocraquage des hydrocarbures lourds, et réactions notablement plus lentes, dont déshydrocyclisation des alcanes et désalcoylation des arènes.

Catalyseurs du reformage catalytique

A l'heure actuelle, le reformage est réalisé de préférence à l'aide de catalyseurs bifonctionnels qui associent la fonction acide à la fonction hydrogénante-déshydrogénante. L'industrie utilise les catalyseurs suivants: platine (avec, comme supports, oxyde d'aluminium activé par du fluor ou du chlore; silicate d'alumine; zéolite, etc.), catalyseurs polymétalliques qui comportent, en plus du platine, rhénium, iridium, plomb, germanium, étain et autres métaux (sur les mêmes supports).

Les catalyseurs les plus répandus sont ceux du type aluminium-platine. Le platine est actif dans les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation. Il favorise la formation d'aromatiques et l'hydrogénation des oléfines intermédiaires, évitant ainsi la cokéfaction. La teneur en platine du catalyseur est ordinairement de 0,3

à 0,65 %. Plus la concentration en platine est élevée, plus le catalyseur est actif et plus l'indice d'octane de l'essence est bon. Pourtant, si le catalyseur renferme trop de platine, on voit croître l'importance des réactions de déméthylation et de coupure des cycloalcanes qui diminuent le rendement en essence. Un autre facteur qui limite la teneur en platine du catalyseur est le coût élevé de ce métal.

La fonction acide est représentée dans ce catalyseur par l'oxyde d'aluminium qui détermine l'activité catalytique dans les réactions d'isomérisation et d'hydrocraquage. Pour renforcer l'acidité de l'oxyde d'aluminium, on y ajoute 0,3 % de fluor ou 0,5 à 2 % de chlore. Une teneur plus élevée en halogène fait croître de façon considérable les propriétés craquantes du catalyseur avec comme résultat un rendement plus élevé de gaz. Le chlore est un meilleur promoteur que le fluor: il favorise moins les réactions de craquage et, en plus, stabilise la haute dispersité du platine par formation d'un complexe avec le platine et l'oxyde d'aluminium.

Au cours du fonctionnement, le chlore est en partie perdu, principalement du fait de son interaction avec l'eau contenue dans la matière première. Le chlorure d'hydrogène qui se dégage provoque une forte corrosion des appareils. Voilà pourquoi on exige que la matière première du reformage ne contienne pas plus de 10^{-3} % d'eau. Pour compenser les pertes possibles de chlore, la matière première est additionnée, en continu ou de temps en temps, d'une certaine quantité de chlorures organiques (dichloréthane, tétrachlorure de carbone ou chlorure d'éthyle).

L'activité du catalyseur peut également diminuer suite à l'empoisonnement des centres actifs du platine par des composés sulfurés ou azotés, à la sorption irréversible de l'arsenic ou à la formation du coke. Si l'on veut prolonger la durée de vie du catalyseur, on prévoira le passage de la matière première par une unité spéciale de préparation où elle subira un hydroraffinage.

Après une utilisation durable du catalyseur, les cristaux du platine se frittent et grossissent de 5-7 à 20 nm. En même temps, la surface spécifique du support diminue de 120 à 83 m^2/g. Le nombre de centres actifs se réduit également. La recristallisation du platine peut être inhibée par addition de promoteurs spéciaux.

Les progrès du reformage catalytique au cours de ces dernières années sont liés à la mise au point de nouveaux catalyseurs du type platine-rhénium. Ces catalyseurs renferment, à côté du platine (0,3-0,6 %), 0,3 à 0,4 % de rhénium. L'emploi des catalyseurs bimétalliques permet de réduire la pression du réformage de 3,5 jusqu'à 1,5-2,0 MPa, tout en faisant croître d'environ 6 % le rendement en essence à un indice d'octane Research de 95.

Aujourd'hui, le perfectionnement du reformage se fait par la mise au point de catalyseurs polymétalliques qui sont additionnés d'étain, gallium, germanium, indium, iridium. Les catalyseurs

polymétalliques ont la stabilité des bimétalliques, mais sont plus sélectifs et assurent une production plus élevée d'essence. On étudie des catalyseurs moins exigeants vis-à-vis de la teneur de la matière première en soufre, azote et eau et dans lesquels le platine est incorporé dans une zéolite. On peut améliorer la stabilité d'un catalyseur par addition d'éléments des terres rares qui maintiennent la dispersité du platine à un bon niveau.

Cinétique et effets thermiques du reformage

Les principales réactions du reformage sont des réactions types du premier ordre. La description mathématique du reformage reste toujours la même: seules les valeurs numériques des constantes varient suivant le catalyseur utilisé.

Selon les résultats du fonctionnement des installations industrielles de *platforming* (reformage opéré sur un catalyseur au platine), l'énergie apparente d'activation d'une réaction d'aromatisation est égale à 92-158 kJ/mol et celle de l'hydrocraquage à 117-220 kJ/mol.

Toutes les versions du reformage se caractérisent par le fait qu'une de leurs étapes principales — l'aromatisation — est endothermique, alors que l'autre — l'hydrocraquage — est exothermique. L'effet résultant est fonction du rapport des intensités spécifiques de ces deux étapes. Une température plus élevée accélère les réactions d'aromatisation et d'hydrocraquage, ce qui fait croître le rendement en arènes et. par conséquent, l'indice d'octane de l'essence. Parallèlement, l'hydrocraquage donne beaucoup d'hydrocarbures légers (C_3-C_4) et le rendement d'essence diminue. De plus, les réactions d'hydrocraquage consommant trop d'hydrogène, la teneur en hydrogène du gaz de circulation baisse et le catalyseur s'en trouve plus vite recouvert d'un dépôt de coke. Compte tenu de tous ces facteurs, la température optimale de la conduite du procédé se situe entre 480 et 530 °C.

A une vitesse volumique plus élevée. le rôle prédominant est joué par les réactions rapides de déshydrogénation de cycloalcanes, d'hydrocraquage d'alcanes lourds et d'isomérisation d'hydrocarbures divers. L'importance des réactions de déshydrocyclisation d'alcanes, de désalcoylation d'aromatiques et d'hydrocraquage d'hydrocarbures légers se trouve réduite. Suite à la variation des contributions des différentes réactions le rendement d'essence augmente. mais son indice d'octane baisse. Nous présentons ici le rendement en essence et les propriétés de l'essence du reformage catalytique en fonction de la vitesse volumique de la réaction.

	$2\ h^{-1}$	$3\ h^{-1}$	$4\ h^{-1}$
Rendement en essence dépropanisée, en %	91,8	93,9	95,1
Indice d'octane Research de l'essence	85,0	81,0	76,0
Teneur en arènes, en % (vol.)	43,0	40,5	38,0

Dans l'industrie, la vitesse volumique est maintenue à un niveau compris entre 1 et 3 h^{-1} suivant la composition de la matière première et la destination du procédé.

Reformage catalytique dans l'industrie

Le reformage est utilisé industriellement pour améliorer l'indice d'octane des fractions essences ou pour produire des arènes, matière première précieuse de la synthèse pétrochimique.

Le procédé est conduit en milieu de gaz hydrogéné (70 à 90 % volumiques de H_2, le reste étant constitué par des hydrocarbures inférieurs) dans les conditions suivantes: température 480 à 540 °C, pression 2 à 4 MPa, vitesse volumique d'alimentation en matière première 1 à 3 h^{-1}, rapport gaz hydrogéné de circulation-matière première 600 à 1800 m^3/m^3.

Ce sont les fractions essences issues de la distillation directe du pétrole qui servent ordinairement de matière première au reformage catalytique. La composition fractionnée de cette matière première est déterminée par la nature du produit désiré du procédé. Si le procédé est destiné à produire des arènes individuels, alors le benzène, le toluène et les xylènes seront tirés, respectivement, des fractions constituées d'hydrocarbures en C_6 (62-85 °C), C_7 (85-105 °C) et C_8 (105-140 °C). Si le but du procédé est la fabrication d'essence à indice d'octane élevé, la matière première sera représentée par la fraction distillant entre 85 et 180 °C qui correspond aux hydrocarbures en C_7-C_9.

Les produits principaux du reformage sont un gaz riche en hydrogène et une fraction liquide: le reformat. L'hydrogène est partiellement utilisé pour couvrir les pertes de gaz hydrogéné de circulation. La majeure partie de l'hydrogène est envoyée dans les installations d'hydrocraquage et d'hydroraffinage de produits pétroliers. Le rendement en hydrogène technique à 90 % (volumiques) atteint 0,7 à 1,5 % (volumiques) pour le reformage conduit sur un catalyseur au platine. La stabilisation du gaz obtenu fournit également du gaz sec (C_1-C_2 ou C_1-C_3) et des gaz liquéfiés (C_3-C_4).

Le reformat est utilisé comme composant à haut indice d'octane des essences auto (indice d'octane Motor: 85; indice d'octane Research: 95) ou bien sert de matière de base dans l'obtention des arènes.

L'essence de reformage catalytique contient 50-60 % (massiques) d'arènes, environ 30 % d'alcanes, 10 à 15 % de cycloalcanes et moins de 2 % de composés non saturés. Les alcanes sont surtout représentés par la fraction C_5-C_6 avec un rapport élevé isostructures-structures normales. Chez les arènes prédominent ceux en C_7-C_9. On ne peut utiliser l'essence de reformage catalytique à l'état pur

en tant que carburant auto: elle est trop riche en arènes et produit trop de calamine. On la soumet donc au compoundage.

Ces essences peuvent servir de base à la production d'arènes individuels: benzène, toluène, éthylbenzène, tous les xylènes isomères, naphtalène, pseudocumène et certains autres produits utilisés par la synthèse organique. On sait que le benzène et les xylènes *ortho* et *para* sont, parmi les arènes, les produits pétrochimiques les plus importants, tandis que la production de toluène et de *m*-xylène est de loin excédentaire. Voilà pourquoi, parallèlement aux efforts qui visent à fabriquer des produits précieux en partant du toluène et du *m*-xylène, on développe avec succès les procédés de leur désalcoylation, disproportionnation et isomérisation (v. *Chapitre 14*).

12.4. Synthèse de combustibles à haut octane

Pour obtenir de bonnes essences à un indice d'octane Research de 93 ou 98, l'essence de reformage est soumis au compoundage avec des alcanes ramifiés, ces derniers étant obtenus par isomérisation, alcoylation et polymérisation. L'importance des procédés de préparation des alcanes de structure ramifiée en tant que composants des essences commerciales est d'autant plus grande que les normes relatives à la teneur en plomb tétraéthyle sont plus strictes.

Isomérisation des alcanes en C_4 C_6

Les *réactions d'isomérisation* sont très répandues dans l'industrie pétrolière. On ne peut les passer sous silence en évoquant les procédés de craquage et de reformage catalytique, mais elles ont aussi une valeur indépendante: amélioration de l'indice d'octane des combustibles pour moteur et fabrication d'isobutane.

L'isobutane est employé pour l'alcoylation. On le fabrique en partant du butane isolé des gaz de raffinage de pétrole.

Une essence à haut octane est obtenue par isomérisation de l'essence directe la plus légère (fraction en C_5-C_6). Le principe de l'isomérisation consiste à transformer catalytiquement les alcanes normaux légers à faible indice d'octane en isostructures correspondantes qui ont un octane plus élevé (v. *Chapitre 16*). L'isomérisation des alcanes supérieurs ne fournit pas un indice d'octane sensiblement meilleur et l'industrie ne s'y intéresse pas.

Thermodynamique, cinétique et mécanisme de l'isomérisation. L'*isomérisation catalytique* est ordinairement une réaction du premier ordre dont l'énergie apparente d'activation est d'environ 40 kJ/mol.

L'isomérisation des alcanes est un processus exothermique, mais la chaleur dégagée est peu importante: 6 à 8 kJ/mol. Avec élévation de température, l'équilibre thermodynamique d'un mélange d'al-

canes normaux et ramifiés se déplace en direction des structures non ou peu ramifiées.

En présence de catalyseurs acides, l'isomérisation se déroule selon un mécanisme carbocationique en chaîne. Le premier échelon — formation d'un carbocation R^+ — est déterminé par le catalyseur. Suit l'échelon de transfert de chaîne:

$$R^+ + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons RH + CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$$

Les deux réactions suivantes représentent le maillon de chaîne:

$$CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH(CH_3)\overset{+}{C}H_2 \rightleftharpoons CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH_3$$

$$CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH(CH_3)CH_3 + CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$$

La chaîne de réaction se propage par répétition de ce maillon.

La rupture est due à un transfert de proton du carbocation au catalyseur.

En présence de catalyseurs du type électronique (hydrogénation-déshydrogénation), c'est le mécanisme radicalaire qui est le plus probable, après un craquage possible des molécules: l'isomérisation aboutit toujours à la formation d'une certaine quantité d'hydrocarbures inférieurs et supérieurs.

Le mécanisme de l'isomérisation sur un catalyseur bifonctionnel peut être schématisé: il y a tout d'abord déshydrogénation de l'alcane normal sur un centre actif du catalyseur métallique; puis, sur un centre acide, l'alcène formé se transforme en carbocation et s'isomérise; enfin, après le transfert d'activation à l'alcane initial, un alcane ramifié apparaît:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \underset{H_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} CH_3CH_2CH{=}CH_2 \overset{K_2,\ H^+}{\rightleftharpoons}$$

$$\rightleftharpoons CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \rightleftharpoons CH_3\overset{+}{C}(CH_3)\,CH_3$$

$$CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_3 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} CH_3CH(CH_3)CH_3 + CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3$$

Catalyseurs d'isomérisation. Les catalyseurs acides sont les plus actifs dans les réactions d'isomérisation. On peut les subdiviser en groupes suivants par ordre d'activité décroissante.

1° Halogénures acides ($AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3, $FeCl_3$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$) avec promoteurs (oléfines, halogénures d'alcoyle).

2° Hydracides: chlorhydrine ($ClSO_3H$), acide fluorosulfonique (FSO_3H), *p*-toluènesulfonique ($C_7H_7SO_3H$), phosphorique, sulfurique, etc.

3° Oxydes acides (Al_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, MoO_3, ThO_2) et sulfures (MoS_2, MoS_3, CoS).

Une activité d'isomérisation assez élevée est caractéristique de certains catalyseurs bifonctionnels qui comportent un métal de transition ou son oxyde (Co, Ni, Pt ou MoO_3, WO_3) et un oxyde acide. On peut dire que ces catalyseurs appartiennent au type acido-électronique.

Dans les premiers procédés industriels d'isomérisation, on a utilisé comme catalyseur du chlorure ou du bromure d'aluminium avec comme promoteur une faible quantité d'alcène et de chlorure d'hydrogène sec. Les ions carbonium se formaient, probablement, suivant ce schéma :

$$HCl + AlCl_3 \rightleftharpoons HAlCl_4$$

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + HAlCl_4 \rightleftharpoons (CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3)AlCl_4^-$$

Le procédé était conduit à une température relativement basse de 90 à 120 °C, l'équilibre réactionnel étant déplacé dans le sens des alcanes ramifiés. Les inconvénients de ce procédé sont une agressivité corrosive élevée du catalyseur, une séparation difficile des hydrocarbures d'avec le catalyseur, une mauvaise sélectivité due à la formation de sous-produits en quantités élevées, ainsi que des pertes considérables de catalyseur par hydrolyse et dissolution dans les hydrocarbures (près de 1 % massiques).

On a essayé de perfectionner ce procédé en utilisant comme catalyseur une solution à 3-8 % d'$AlCl_3$ dans le chlorure d'antimoine (III), activée par du chlorure d'hydrogène anhydre (quelque 5 % massiques). La température était maintenue à 65-100 °C. Pour pouvoir conduire le procédé en phase liquide, on utilisait une pression de 2 MPa. On perdait ainsi moins de chlorure d'aluminium, mais la consommation de catalyseur restait assez importante : 1 à 2,5 kg d'$AlCl_3$ et 0,15 kg de $SbCl_3$ par mètre cube d'isomérisat liquide. Le catalyseur amélioré provoquait également la corrosion des appareils.

A cause de ces nombreux défauts qui compliquaient la technologie du procédé et l'exploitation des installations, on a abandonné peu à peu l'isomérisation sur le chlorure d'aluminium au profit de l'isomérisation sur les catalyseurs bifonctionnels. Ces derniers sont du même type que les catalyseurs de reformage : métaux du groupe VIII (Pt, Pd) portés dans une proportion de 0,2 à 1 % sur de l'oxyde d'aluminium ou une zéolite CaY ou HY. Ces catalyseurs sont assez sélectifs pour isomériser les alcanes en C_5-C_6, mais leur activité est faible. Le procédé est donc conduit à 350-400 °C. On maintient dans le système une pression d'hydrogène de l'ordre de 1,4 à 4 MPa pour éviter le dépôt du coke sur le catalyseur.

A une température élevée, le degré d'isomérisation possible thermodynamiquement se trouve réduit. On peut améliorer l'activité d'un catalyseur bifonctionnel et abaisser la température d'isomérisation en utilisant un support plus acide. Un catalyseur où le platine

ou le palladium sont portés sur de l'oxyde d'aluminium avec 7 à 10 % d'halogène permet de conduire le procédé à 100-130 °C.

L'isomérisation à basse température et le reformage catalytique sont impensables sans une épuration soigneuse des matières premières et du gaz hydrogéné qui doivent être débarrassés de l'eau, du soufre, de l'azote et de l'oxygène qui empoisonnent le catalyseur. Pour compenser les pertes d'halogène sur le catalyseur, on additionne la matière première d'une faible quantité (quelques dix-millièmes pour cent) de composés organiques halogénés.

Procédés industriels d'isomérisation. On a confronté dans le *Tableau 12.1* deux procédés d'isomérisation pour la fraction pentane-hexane, opérés à haute et à basse température.

Tableau 12.1

Isomérisation de la fraction pentane-hexane

Conditions opératoires	Haute température	Basse température
Catalyseur	Pt sur support	Pt-Al_2O_3-Cl
Température, °C	315-482	90-160
Pression, MPa	2,1-6,9	1,2-5,0
Teneur en isomères du catalysat (% massiques)		
isopentane (fraction C_5)	65	75
diméthyl-2,2 butane (fraction C_6)	15	25-30
Sous-produits (% massiques)	1-2% (C_1-C_4)	0,5% (C_1-C_4)

Les deux procédés sont destinés à obtenir des composants à haut indice d'octane de l'essence auto. Les deux sont conduits sous pression d'hydrogène pour éviter le dépôt de coke sur le catalyseur. La matière première est soit une fraction à base de pentane ou d'hexane, soit un mélange de ces deux coupes. Dans les deux cas, la matière première subit l'hydroraffinage et le séchage. Les alcanes normaux n'ayant pas réagi sont séparés des produits d'isomérisation par passage sur tamis moléculaire et rectification. L'isomérisation fait croître l'indice d'octane des fractions de départ d'environ 25 points.

Alcoylation catalytique des alcanes ramifiés par les alcènes

L'alkylbenzène, composant à haut octane de l'essence, est préparé par alcoylation des alcanes ramifiés par des alcènes. Dans les conditions industrielles, la réaction se déroule en présence d'acide sulfurique ou fluorhydrique. L'alcane de départ utilisé est l'isobutane. Parmi les alcènes, on voit le plus souvent les butylènes nor-

maux. L'alcoylation de l'isobutane par les butènes fournit principalement des triméthylpentanes. L'indice d'octane du triméthyl-2,2,4 pentane (isooctane) est pris égal à 100.

Thermodynamique, cinétique et mécanisme de l'alcoylation catalytique. L'équation ci-dessous décrit sous une forme générale l'alcoylation des alcanes ramifiés par les alcènes:

$$C_nH_{2n+2}+C_mH_{2m} \rightarrow C_{n+m}H_{2(n+m)+2}$$

La réaction se déroulant avec dégagement de chaleur, il vaut mieux la conduire à une température peu élevée.

En présence de catalyseurs acides, l'alcoylation emprunte un mécanisme carbocationique en chaîne.

La première étape est la réaction de l'alcène avec le proton du catalyseur:

$$CH_3CH{=}CHCH_3+H^+A^- \rightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3+A^- \qquad (12.1)$$

Le cation butyle agit sur l'alcane ramifié:

$$CH_3CH(CH_3)_2+CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \rightarrow CH_3\overset{+}{C}(CH_3)_2+CH_3CH_2CH_2CH_3 \qquad (12.2)$$

Ensuite il y a addition du carbocation butyle tertiaire, qui vient de se former, sur une molécule d'alcène:

$$CH_3\overset{+}{C}(CH_3)_2+CH_3CH{=}CHCH_3 \rightarrow CH_3C(CH_3)_2CH(CH_3)\overset{+}{C}HCH_3 \qquad (12.3)$$

Le carbocation octyle secondaire s'isomérise en tertiaire, plus stable:

$$CH_3C(CH_3)_2CH(CH_3)\overset{+}{C}HCH_3 \rightarrow \begin{cases} \rightarrow CH_3C(CH_3)_2\overset{+}{C}(CH_3)CH_2CH_3 \rightarrow \\ \qquad \rightarrow CH_3\overset{+}{C}(CH_3)-C(CH_3)_2CH_2CH_3 \\ \rightarrow CH_3C(CH_3)_2CH_2\overset{+}{C}(CH_3)CH_3 \\ \rightarrow CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3 \end{cases} \qquad (12.4)$$

L'ion isomérisé entre en réaction avec l'alcane ramifié de départ formant les produits finals de la réaction — isooctanes et nouveaux carbocations:

$$CH_3\overset{+}{C}(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3+CH_3CH(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3CH(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3+CH_3\overset{+}{C}(CH_3)_2 \qquad (12.5)$$

Les réactions (12.3) à (12.5) constituent le maillon de chaîne dont la répétition assure le processus en chaîne considéré.

La rupture de la chaîne se fait par transfert de proton du carbocation à un anion d'acide:

$$CH_3\overset{+}{C}(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3 + A^- \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}C(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3 + H^+A^- \quad (12.6)$$

L'alcoylation s'accompagne de quelques réactions secondaires: alcoylation destructive, polymérisation des alcènes, interaction des alcènes avec le catalyseur (acide).

L'alcoylation destructive résulte de la coupure en β des carbocations intermédiaires et conduit à des hydrocarbures à 5-7 carbones. La contribution de ce processus augmente avec la température. La polymérisation des alcènes donne des produits à une masse moléculaire supérieure à C_8. L'excès d'isobutane inhibe la polymérisation. L'interaction des alcènes avec le catalyseur, donnant des esters, fait décroître la concentration et l'activité de ce dernier.

Catalyseurs d'alcoylation. Il en existe les groupes suivants: à base de chlorure d'aluminium, à base d'acides minéraux (H_2SO_4, HF, H_3PO_4), résines échangeuses d'ions et catalyseurs aux zéolites.

Les catalyseurs au chlorure d'aluminium sont peu utilisés par l'industrie, car ils amorcent activement des réactions secondaires (polymérisation, alcoylation destructive, etc.) et aussi à cause de défauts inhérents au chlorure d'aluminium (hygroscopicité, corrosion des appareils). L'industrie pétrolière utilise principalement les acides sulfurique et fluorhydrique.

L'alcoylation est un processus hétérogène. La réaction chimique se déroule en phase acide. La vitesse de réaction est limitée par la diffusion des réactifs passant de la phase hydrocarbonée dans la phase acide, c'est pourquoi une agitation intense créant une émulsion homogène joue ici un très grand rôle.

Utilisé comme catalyseur, l'acide sulfurique a normalement une concentration de 96-98 %. Une concentration plus élevée en acide favorise les réactions d'oxydation et de sulfonation des hydrocarbures. Si, par contre, la concentration est insuffisante, on assiste à l'accélération de la polymérisation des alcènes qui peuvent, en outre, réagir sur l'acide sulfurique avec formation de sulfates d'alcoyle. Il y a également un risque de corrosion. La consommation globale d'acide sulfurique dans les réactions secondaires varie entre 100 et 160 kg par tonne d'alkylat.

Si l'alcoylation est conduite en présence de fluorure d'hydrogène, les réactions secondaires sont pratiquement absentes, même si la température est un peu plus élevée (jusqu'à 20-40 °C) que dans le cas précédent. Cela permet de ne pas recourir à la réfrigération artificielle. Les autres avantages de HF sur H_2SO_4 sont une formation plus aisée des émulsions avec les hydrocarbures et une solubilité beaucoup plus élevée de l'isobutane dans l'acide fluorhydrique, ce

qui détermine d'ailleurs la moindre importance des réactions secondaires.

On utilise dans ce cas un acide fluorhydrique à 80-90 % qui contient moins de 1 % d'eau. Le fluorure d'hydrogène est facilement séparé de l'eau par distillation. On consomme environ 0,7 kg de HF par tonne d'alkylat.

Les complexes du trifluorure de bore $BF_3 \cdot H_2O \cdot HF$ et $BF_3 \cdot H_2SO_4$ ainsi que les produits à zéolites sont des catalyseurs prometteurs.

Alcoylation à l'acide sulfurique dans l'industrie. L'alcoylation en présence d'acide sulfurique à 96-98 % est conduite à 5-10 °C sous 0,6-1,0 MPa pour les rapports: H_2SO_4/hydrocarbures = 1 à 1,5 et isobutane/butène = 6 : 1 à 15 : 1.

Cette basse température permet d'augmenter le rendement équilibré en alcanes ramifiés et de limiter l'importance des réactions secondaires de coupure en β des ions intermédiaires, de sulfonation et d'oxydation. La pression élevée est nécessaire pour maintenir le mélange réactionnel à l'état liquide. Lorsque le rapport acide : hydrocarbures est de l'ordre de 1 à 1,5, on arrive à émulsionner la totalité des hydrocarbures. Enfin. l'isobutane en excès favorise l'inhibition de la polymérisation et un meilleur rendement en alkylat.

La matière première de l'alcoylation industrielle est la fraction butane-butène qui renferme 80-85 % d'hydrocarbures C_4 et 15-20 % d'hydrocarbures C_3 et C_5. Elle est fournie par les installations de craquage thermique.

Les alcanes normaux en C_3-C_5 n'interviennent pas dans l'alcoylation et leur présence dans la matière première est indésirable. L'isobutane est le plus important des alcanes ramifiés. Il n'est pas raisonnable d'utiliser l'isopentane en tant que matière première de l'alcoylation, car c'est un supercarburant précieux à haut indice d'octane.

Tableau 12.2

Caractéristiques de l'alcoylation de l'isobutane en fonction de la longueur de chaîne de l'alcène

Caractéristiques	Matière première		
	propylène	butylène	amylène
Rendement en alkylat par rapport aux alcènes, en % volumiques	175-187	170-172	160
Consommation d'isobutane par rapport aux alcènes, en % volumiques	127-135	111-117	96-140
Indice d'octane de l'alkylat			
Méthode Motor	87-90	92-94	87-89
Méthode Research	89-91	92-96	88-90

La nature et la quantité des alcènes présents dans la matière première peuvent influencer de façon considérable les performances du procédé. L'éthylène ne participe pratiquement pas à l'alcoylation de l'isobutane. Ses réactions principales sont la polymérisation et la formation de sulfate d'éthyle par action de l'acide. Le propylène réagit sur l'isobutane, mais l'indice d'octane de l'alkylat est alors moins bon que pour les butylènes (*Tableau 12.2*). Les oléfines supérieures (C_5 et plus) donnent au cours de la réaction des ions à masse moléculaire élevée, faciles à décomposer, ce qui augmente le taux des produits bas-moléculaires. On voit donc que parmi les alcènes en C_2-C_5, ce sont les butènes qui conviennent le mieux à l'alcoylation.

En plus du produit liquide (alkylat), le procédé fournit du gaz sec, une fraction butane-butylène usée et de l'acide sulfurique. Les hydrocarbures sont utilisés dans d'autres procédés. L'acide sulfurique est soit régénéré, soit employé pour l'épuration d'autres produits.

Polymérisation des alcènes

L'industrie pétrolière a recours à la polymérisation pour une transformation simultanée du propylène et du butylène en essence de polymérisation qui est principalement un mélange de di, tri et tétramères à un indice d'octane d'environ 80 (méthode Motor).

La polymérisation du butylène suivie d'hydrogénation du dimère obtenu (*iso*-C_8H_{16}) sert à fabriquer de l'isooctane technique que l'on incorpore à une essence pour améliorer l'indice d'octane. Le polyisobutylène est utilisé dans la production de caoutchoucs synthétiques et d'épaississants d'huiles. La polymérisation du propylène donne des tri et tétramères servant de matière première pour la préparation de détergents.

Le procédé peut être thermique ou thermocatalytique.

On conduit la polymérisation thermique à 480-550 °C et sous une pression comprise entre 10,0 et 13,5 MPa. Ses inconvénients sont une mauvaise sélectivité et le craquage des produits formés. On l'applique aux alcènes en C_2-C_3.

La polymérisation catalytique est effectuée à 160-250 °C sous une pression de 2,5 à 8,0 MPa. Les catalyseurs utilisés sont principalement à base d'acide phosphorique. Le procédé est sélectif, le craquage absent.

Thermodynamique et mécanisme de la polymérisation. La polymérisation des alcènes est possible thermodynamiquement (valeur négative de l'enérgie libre de Gibbs) à une température ne dépassant pas 500-550 K.

La réaction est exothermique. L'effet thermique est égal à 71 $\pm$ 8 kJ par mole d'oléfine polymérisée. Le degré de polymérisa-

tion équilibré augmente avec l'élévation de pression et l'abaissement de température.

Le mécanisme de la polymérisation catalytique est carbocationique. Il comprend les échelons suivants (sur l'exemple du propylène).

1° Protonation de l'alcène sur le catalyseur:

$$CH_2{=}CHCH_3 + HA \rightarrow (CH_3\overset{+}{C}HCH_3)A^-$$

2° Addition de l'ion formé sur la liaison π d'une molécule d'alcène:

$$CH_3\overset{+}{C}HCH_3 + CH_2{=}CHCH_3 \rightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2\overset{+}{C}HCH_3$$

L'ion hexyle peut ensuite fixer successivement encore quelques molécules d'alcène: on verra se former les ions à 9 et à 12 carbones.

3° Isomérisation des ions: les carbocations secondaires se transforment en carbocations tertiaires qui sont plus stables:

$$CH_3CH(CH_3)CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \rightleftharpoons CH_3CH(CH_3)\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2\overset{+}{C}(CH_3)CH_2CH_3$$

$$CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH_2CH_2CH_3 \qquad CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)\overset{+}{C}H_2 \rightleftharpoons CH_3CH(CH_3)\overset{+}{C}(CH_3)CH_3$$

Les ions en C_9 et C_{12} s'isomérisent également, mais ils se décomposent facilement par la suite. Leur décomposition fournit des produits à un nombre de carbones non multiple de 3.

4° La réaction s'achève par le transfert de proton du carbocation au catalyseur ou à l'alcène initial. Le carbocation peut également arracher un ion hydrure à l'alcène de départ. Dans ce dernier cas, c'est un ion alcényle qui se forme dont les transformations ultérieures conduisent à la formation de produits hautement insaturés qui se fixent solidement à la surface du catalyseur.

Catalyseurs de polymérisation. La polymérisation des alcènes en C_3-C_4 aboutissant à un mélange d'alcènes ramifiés, dont les limites de distillation sont celles des essences, est assurée par divers catalyseurs de polymérisation cationique. En pratique, on a affaire, principalement, à deux catalyseurs à base d'acide phosphorique.

L'acide phosphorique solide se prépare par imprégnation d'une poudre de kieselguhr (de terre d'infusoires, ou de SiO_2 amorphe) avec une solution de H_3PO_4, après quoi on prépare des tablettes qui sont calcinées à 300-400 °C. La composition approchée de ce catalyseur est $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$. Une partie de l'acide phosphorique est chimiquement liée à l'oxyde de silicium, le reste étant adsorbé physiquement.

L'acide phosphorique liquide sur quartz est du sable siliceux portant un film d'acide. Un tel catalyseur est plus aisément régénéré que le premier, par lavage à l'eau et impégnation avec un acide frais. Son défaut est que l'acide est facile à détacher mécaniquement de la surface du catalyseur.

Certains catalyseurs aux zéolites manifestent également une bonne activité.

Macrocinétique de la polymérisation. Dans le procédé industriel, l'alcène est à l'état gazeux, la réaction se déroulant à la surface du catalyseur. Sa vitesse est limitée par le transfert de masse. L'énergie d'activation apparente n'est que de 21 à 31 kJ/mol. L'ordre de la réaction est voisin de 1 et sa vitesse est donc proportionnelle à la pression partielle de l'alcène.

Lors de la conduite du procédé, la température ne doit pas être trop basse, car déjà à 130 °C, la polymérisation est remplacée par la formation d'esters de l'acide phosphorique. Il faut également éviter une température trop élevée, car au-dessus de 220 °C, la décomposition des carbocations polymères devient plus probable. De plus, à une température élevée, la réaction de détachement d'un ion hydrure de l'alcène initial s'intensifie, ce qui donne plus de produits résineux non saturés qui bloquent la surface du catalyseur. Au-dessus de 270 °C, la polymérisation devient thermodynamiquement impossible.

Une pression élevée, tout en accélérant la réaction, augmente la *durée de vie* du catalyseur, en retenant dans la phase liquide les produits oligomères qui éliminent les dépôts résineux de la surface du catalyseur. Cette pression élevée ne provoque pas l'alourdissement de l'essence de polymérisation, car les carbocations polymères à grande masse moléculaire se décomposent rapidement à la température du mode opératoire.

Pour éviter des réactions secondaires, la réaction n'est pas conduite jusqu'à l'épuisement complet des alcènes: on s'arrête à un taux de conversion d'environ 90 %. La conversion est fonction de la température, de la pression et de l'activité du catalyseur. La vitesse volumique varie, suivant ces facteurs, entre 1,7 et 4 h^{-1}.

Préparation industrielle de l'essence de polymérisation. L'essence de polymérisation est fabriquée industriellement par polymérisation des alcènes à 175-245 °C et sous une pression de près de 6 MPa en présence de catalyseurs à l'acide phosphorique. La matière première n'est pas habituellement des alcènes purs, mais des fractions d'hydrocarbures issues des procédés thermocatalytiques, de la pyrolyse et de la déshydrogénation. On fait un large usage des fractions propane-propylène et C_3-C_4. La teneur en alcènes de la matière première ne doit pas être inférieure à 20 % et supérieure à 40 % pour éviter un échauffement trop important dû à l'exothermicité de la réaction.

Suivant leur aptitude à la polymérisation les alcènes peuvent être disposés par ordre décroissant:

Isobutylène > butylène > propylène > éthylène

L'essence de polymérisation se présente sous forme d'un mélange de polymères à faible masse moléculaire distillant entre 200 et 250 °C. Elle comporte 94 % d'alcènes, 5 % d'alcanes et cycloalcanes, 1 % d'arènes.

Le *Tableau 12.3* donne le bilan des matériaux d'une installation

Tableau 12.3

Rendement (% massiques) en produits de la polymérisation de la fraction propane-propylène

Caractéristiques	Préparation de l'essence de polymérisation	Préparation de la matière première pétrochimique
Teneur en propylène de la fraction de départ	44	44
Produits:		
polymérisat stable	34,8	32,46
y compris: fraction point initial-125 °C (dimères)		5,05
fraction 125-175 °C (trimères)		8,21
fraction 175-260 °C (tétramères)		19,20
fraction point initial-205 °C	31,2	
résidu > 205 °C	3,6	
résidu > 260 °C		2,31
fraction propane-propylène usée	64	64,03
Pertes	1,2	1,2

de polymérisation pour deux procédés: préparation de l'essence de polymérisation et obtention de la matière première de la pétrochimie.

L'indice d'octane de l'essence de polymérisation est usuellement de 82-84 (Motor) ou 96-97 (Research). Cette essence se comporte très bien dans les mélanges: associée à d'autres essences, elle a les caractéristiques d'un produit qui aurait un indice d'octane variant entre 90 et 130 (méthode Motor), suivant la nature des autres composants du mélange.

Références

Курганов В. М., Соловьев В. Г., Агафонов А. В. и др. Промышленный каталитический крекинг на шариковых цеолитсодержащих катализаторах (Craquage catalytique industriel sur catalyseurs zéolitiques à billes). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975.

Лазарева Е. В., Цыркин Е. Б. Повышение селективности и эффективности нефтехимических процессов (Amélioration de la sélectivité et de l'efficacité des procédés pétrochimiques). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977.

Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза (Chimie et technologie de la synthèse pétrochimique et organique de base). М., Химия, 1971.

Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти (Bases théoriques des procédés chimiques de transformation de pétrole). М., Химия, 1976.

Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ (Cinétique chimique et catalyse). М., Химия, 1974.

Полторак О. М. Лекции по теории гетерогенного катализа (Cours théorique de catalyse hétérogène). М., МГУ, 1968.

Радченко Е. Д., Поезд Д. Ф., Колесников И. М. Промышленные катализаторы для нефтепереработки и нефтехимии (Catalyseurs industriels dans la transformation de pétrole et la pétrochimie). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976.

Справочник нефтехимика (Aide-mémoire de pétrochimiste). 1 и 2. Под ред. *С. К. Огородникова*. Л., Химия, 1978.

Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке (Procédés catalytiques dans la transformation de pétrole). М., Химия, 1973.

Germain J. Catalytic Conversion of Hydrocarbons. London, 1969.

CHAPITRE 13

OXYDATION DES HYDROCARBURES PÉTROLIERS ET DE LEURS DÉRIVÉS

13.1. Mécanisme de la réaction d'oxydation

Depuis la parution de la théorie des peroxydes de Bach, les travaux de Séménov, d'Emanuel et de nombreux autres chercheurs ont permis d'élucider le mécanisme des réactions d'oxydation des hydrocarbures (RH) et des autres composés organiques.

Le schéma réactionnel comporte les échelons élémentaires suivants: initiation, propagation, ramification, rupture de la chaîne, ainsi que la décomposition moléculaire de l'hydroperoxyde avec formation de divers produits d'oxydation.

Initiation de la chaîne. C'est l'attaque d'une molécule d'hydrocarbure par l'oxygène qui amorce la chaîne réactionnelle en l'absence de catalyseur:

$$RH + O_2 \rightarrow R\cdot + HO_2\cdot$$
$$2RH + O_2 \rightarrow 2R\cdot + H_2O_2$$

L'énergie de rupture de la liaison $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ varie, suivant la nature du composé, entre 290 et 420 kJ/mol. La réaction trimoléculaire d'initiation de la chaîne est plus favorisée énergétiquement que la réaction bimoléculaire, si l'énergie de la liaison $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ rompue est inférieure à 380 kJ/mol.

Ainsi, lors de l'oxydation du décane, de la tétraline, du cyclohexane les chaînes sont amorcées selon la réaction trimoléculaire. L'initiation est bimoléculaire dans le cas de l'oxydation de la méthyléthylcétone et de l'éthanol à 145-200 °C et sous 5 MPa. Parfois, ce processus est hétérogène, se déroulant sur les parois du récipient de réaction.

La formation de radicaux libres est également possible sous l'effet d'une énergie extérieure (activation photochimique, action des radiations ionisantes, emploi d'agents de photosensibilisation).

Les composés des métaux à valence variable peuvent servir d'initiateurs dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures. C'est, par exemple, le cas des ions Mn^{3+}:

$$RH + Mn^{3+} \rightarrow R\cdot + Mn^{2+} + H^{+}$$

Réactions élémentaires de propagation de la chaîne. Le radical libre R· qui s'est formé dans le système grâce aux réactions d'initiation ou de ramification dégénérée de la chaîne, amorce la chaîne des transformations oxydantes:

$$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$$

$$RO_2\cdot + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R\cdot$$

L'addition du radical R· sur l'oxygène se déroule très vite et, pratiquement, sans aucune énergie d'activation [constante de vitesse de la réaction 10^7 à 10^8 l/(mol·s)]. L'interaction du radical $RO_2\cdot$ avec l'hydrocarbure donne naissance à l'hydroperoxyde. L'énergie d'activation de cette réaction varie entre 17 et 68 kJ/mol.

La valence libre du radical peroxyde peut se saturer par détachement d'un atome H de la molécule ou du radical même. Il y a alors isomérisation intramoléculaire engendrant un radical portant un groupe hydroperoxyde et une valence libre sur un autre carbone. La réaction du radical peroxyde sur la liaison $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ en β et en γ ne se heurte à aucun empêchement stérique et doit se dérouler d'une façon relativement aisée.

Avec l'accumulation des produits de la réaction, les radicaux $RO_2\cdot$ commencent à réagir avec les produits de transformation de l'espèce initiale: hydroperoxydes, alcools, cétones, esters, qui possèdent une meilleure réactivité.

Ainsi, les constantes de vitesse des interactions du décane, de l'hydroperoxyde de décyle et du décanol-2 avec le radical $RO_2\cdot$ sont, respectivement, dans le rapport 1 : 13 : 6,3.

Le radical peroxyde est capable non seulement de détacher un hydrogène des dérivés cétoniques, mais aussi de se fixer sur le carbonyle:

O
$RO_2\cdot$ +
→
·O OOR
→
OOR
O
→
O
O + RO·

Son addition sur la double liaison des composés non saturés donne un peroxyde polymère et un oxyde d'alcène:

$$RO_2\cdot + \diagdown C{=}C \diagup \rightarrow ROO{-}\overset{|}{C}{-}\dot{C}{-} \begin{cases} \xrightarrow{O_2} ROO{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OO\cdot \\ \rightarrow RO\cdot + \diagdown C{-}C{-} \text{ (époxyde, pont } O\text{)} \end{cases}$$

Ainsi, les cycloalcènes sont consommés suivant deux directions parallèles avec participation des liaisons $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$, $\diagdown C{=}C \diagup$ et de différents centres actifs:

OO· ROO· ROO· ·OO O·

A côté de la réaction principale de propagation de la chaîne, on observe parfois, dans l'oxydation en phase liquide, une isomérisation des radicaux peroxydes, lorsqu'une liaison $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ se rompt donnant un composé carbonylé et un radical alcoxy:

$$RO_2\cdot \rightarrow R'CHO + R''O\cdot$$

La vitesse initiale d'oxydation des hydrocarbures (W_{ox}) répond à l'équation

$$W_{ox} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} c_{RH} \sqrt{W_i}$$

où k_2 est la constante de vitesse de la propagation de la chaîne, en l/(mol·s),
k_6 la constante de vitesse de la rupture de la chaîne, en l/(mol·s),
c_{RH} la concentration du substrat, en mol/l,
W_i la vitesse d'initiation, en mol/(l·s).

Cette formule ne peut être appliquée aux étapes poussées de l'oxydation, lorsque la réaction subit l'effet des produits formés.

Ramification dégénérée des chaînes. Dans un processus d'oxydation suffisamment développé, les radicaux se forment grâce à la réaction de ramification dégénérée des chaînes faisant intervenir l'hydroperoxyde. La décomposition de ce dernier est possible non

seulement par la réaction monomoléculaire

$$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$$

mais aussi par l'interaction bimoléculaire de l'hydroperoxyde et de l'hydrocarbure initial:

$$ROOH + RH \xrightarrow{k_3} RO\bullet + R\bullet + H_2O$$

Lorsque l'oxydation atteint un stade plus poussé, le mécanisme de la ramification devient plus complexe, car les produits d'oxydation (alcools, cétones, acides) interviennent dans la formation de radicaux par le biais des complexes intermédiaires:

$$ROOH + nRCOOH \rightleftharpoons [ROOH \cdots nRCOOH] \rightarrow RO\bullet + \bullet OH + nRCOOH$$

Indiquons à titre d'exemple que la cyclohexanone rend la dissociation en radicaux de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle 7 à 10 fois plus rapide. L'α-cétohydroperoxyde de cyclohexanone se fixe réversiblement sur la cyclohexanone. Sa décomposition est 27 fois plus rapide dans la cyclohexanone que dans le chlorobenzène (solvant inerte).

Parallèlement à la coupure radicalaire des hydroperoxydes, il peut y avoir leur coupure moléculaire (ROOH → produits d'oxydation moléculaires) qui inhibe la réaction en chaîne.

Rupture de chaînes dans l'oxydation en phase liquide. La disparition des radicaux libres se produit soit par interaction du radical avec la paroi du réacteur, soit par rupture quadratique. Le milieu étant très visqueux, la diffusion des radicaux vers la paroi est empêchée en phase liquide. On aura donc principalement une terminaison quadratique des chaînes:

$$\left.\begin{array}{l} R\bullet + R\bullet \xrightarrow{k_4} \\ R\bullet + RO_2\bullet \xrightarrow{k_5} \\ RO_2\bullet + RO_2\bullet \xrightarrow{k_6} \end{array}\right] \rightarrow \text{produits moléculaires}$$

L'énergie d'activation de ces réactions est de l'ordre de 4-8 kJ/mol.

La rupture linéaire est caractéristique de l'action des inhibiteurs: phénols, amines, composés sulfurés, etc.

En présence de catalyseurs, le mécanisme de l'oxydation en phase liquide est bien différent.

A l'étape initiale de l'oxydation en présence de composés des métaux à valence variable (ML), c'est l'interaction du catalyseur et de l'hydrocarbure qui peut amorcer les chaînes:

$$RH + M^{n-1}L_x \rightarrow M^{n+}L_{x-1} + R\cdot + HL$$

Le stade limitatif du processus est le transfert d'électron et non la rupture de la liaison $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$.

En présence d'oxygène, les chaînes sont amorcées suivant le schéma :

$$O_2+M^{n+}L_x \rightleftarrows [M^{n+}L_x^{\delta+} \cdots O_2^{\delta-}]-\begin{cases}\xrightarrow{RH} M^{n+1}+L_xOH+RO\cdot \\ \rightarrow M^{n+1}+L_xOOH+R\cdot\end{cases}$$

Les hydroperoxydes jouent un très grand rôle dans l'oxydation catalytique. L'interaction de l'hydroperoxyde avec le métal, à valence constante ou variable, peut accélérer (le plus souvent) ou inhiber la réaction d'oxydation.

Dans la plupart des cas, l'ordre de la réaction tend vers zéro avec l'accroissement de la concentration en hydroperoxyde, ce que l'on peut expliquer par la formation de complexes intermédiaires:

$$n\text{ROOH}+mM^{n+} \overset{k_1}{\rightleftarrows} n\text{ROOH}mM^{n+};$$

Ce complexe peu stable se dissocie donnant les produits finals de la réaction:

$$n\text{ROOH}mM^{n+} \xrightarrow{k} RO\cdot+OH^-+M^{n+1}+(n-1)\text{ROOH}+(m-1)M^{n+}$$

$$n_1\text{ROOH}+m_1M^{n+1} \overset{K}{\rightleftarrows} n_1\text{ROOH}m_1M^{n+1} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{ROO}\cdot+H^++M^{n+}+(n_1-1)\text{ROOH}+(m_1-1)M^{n+1}$$

La participation des combinaisons des métaux à valence variable aux réactions de propagation et de rupture de la chaîne peut être schématisée:

$$RO_2\cdot+ML \rightleftarrows [\dot{R}O_2 — ML]-\begin{cases}\rightarrow \dot{R}O_2ML \text{ (rupture de la chaîne)} \\ \rightarrow \text{cétone}+MLOH \rightarrow MLOH_{inact}+ \\ \quad +R'H \rightarrow R'\cdot+H_2O+ \\ \quad +ML \text{ (propagation de la chaîne)} \\ \rightarrow RO\cdot+MLO \xrightarrow{>C=C<} >C\overset{O}{—}C< + ML\end{cases}$$

Avec l'approfondissement de l'oxydation, il y a accumulation d'alcools, de cétones et d'acides. Ces derniers réagissent également sur le catalyseur, devenant une source supplémentaire de radicaux

libres (ramification de la chaîne):

$$M^{n+1}L_x + ROOH \left\{ \begin{array}{l} R'OH \\ R'CH_2COR'' \rightarrow R'CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}R'' \\ R'COOH \end{array} \right\} \rightarrow [ROM^{n+1}L_{x-1}] + HL \atop \qquad\qquad\downarrow \atop \qquad RO\cdot + M^{n+}L_{x-1}$$

13.2. Oxydation des hydrocarbures

Oxydation des alcanes

Oxydation des alcanes légers. Dans l'industrie, on oxyde essentiellement le méthane, le propane et le butane. La vitesse d'oxydation croît du méthane au butane. Le processus est difficile à contrôler, car les produits d'oxydation (alcools, aldéhydes et cétones) s'oxydent plus facilement que la matière de départ.

On peut diviser les processus d'oxydation des hydrocarbures gazeux en ceux se déroulant à une température relativement basse (150-250 °C) et à une température élevée (400-600 °C). Dans ces conditions, on arrive à contrôler le processus en recourant à un excès d'hydrocarbures et à un temps de séjour très court des produits dans la zone de réaction.

Si l'on veut obtenir de préférence du formaldéhyde, on utilise comme catalyseurs des combinaisons de Mn ou de Cu:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow CH_3OH - 129{,}8 \text{ kJ/mol}$$
$$CH_3OH + 0{,}5O_2 \rightarrow HCHO + H_2O - 147{,}4 \text{ kJ/mol}$$

L'oxydation du méthane en présence de platine ou de palladium fournit surtout de l'acide formique:

$$HCHO + 0{,}5O_2 \rightarrow HCOOH - 275{,}1 \text{ kJ/mol}$$
$$HCHO + 0{,}5O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O - 242 \text{ kJ/mol}$$

Lors de l'oxydation non catalytique du méthane sous pression atmosphérique on obtient principalement de l'oxyde de carbone:

$$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$$

Le mécanisme de l'oxydation ménagée du méthane à 400 °C et sous pression normale comporte les réactions suivantes:

$$CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + H\cdot$$
$$CH_3\cdot + O_2 \rightarrow CH_3OO\cdot$$
$$CH_3OO\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3COOH + CH_3\cdot$$
$$CH_3COOH \rightarrow HCHO + H_2O$$
$$CH_2O + O_2 \rightarrow HCO\cdot + HO_2\cdot - 134 \text{ kJ/mol}$$
$$CH_3O\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3OH + CH_3\cdot$$
$$HO\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + H_2O, \text{ etc.}$$

A 425 °C, la vitesse d'initiation de chaînes par la réaction formaldéhyde-oxygène est de 5 ordres de grandeur supérieure à la vitesse d'initiation due à la réaction méthane-oxygène :

$$CH_4+O_2 \rightarrow CH_3\cdot+HO_2\cdot$$

A 340 °C et sous une pression de 10.6 MPa, le méthane et l'oxygène étant respectivement dans une proportion de 9 : 1, la conversion du méthane est égale à 22 %, le rendement en méthanol à 17 % et en formaldéhyde à 0,75 %. On obtient également du dioxyde de carbone et de l'eau.

La formation préférentielle de l'alcool méthylique s'explique par le déroulement des réactions bimoléculaires en volume :

$$CH_3OO\cdot+CH_4 \rightarrow CH_3OH+CH_3O\cdot$$
$$CH_3O\cdot+CH_4 \rightarrow CH_3OH+CH_3\cdot$$

A basses pressions, la réaction se déroule surtout sur les parois du réacteur chimique, donnant du formaldéhyde :

$$CH_3OO\cdot \rightarrow HCHO+\cdot OH$$

L'oxydation du méthane en présence de 3 à 13 % de O_2 à 350 °C et sous 15-20 MPa, au contact de Cu et d'Ag, permet de réaliser sa conversion en méthanol à 75 % (taux de conversion du méthane $\approx$5 %).

Industriellement, les alcanes gazeux sont oxydés sous pression et à 330-370 °C dans les conditions d'un grand excès d'hydrocarbure et en l'absence de catalyseurs. Ensuite les produits d'oxydation sont rapidement refroidis (trempe) par injection d'eau. Les composés oxygénés sont absorbés par l'eau, les hydrocarbures qui n'ont pas réagi sont recyclés. La variation du rapport hydrocarbure/air a une

Tableau 13.1

Produits issus de l'oxydation du propane à 275 °C (% massiques)

Produits	Rapport propane : air				
	1 : 20	1 : 15	1 : 3,6	1 : 1,25	1 : 0,15
Aldéhydes	12,5	6,6	12,0	16,1	16,7
Alcools	17,3	25,7	23,0	33,1	34,5
Alcool isopropylique	2,7	6,9	5,2	5,2	14,4
Acétone	1,2	1,4	1,3	0,3	7,4
Acides	13,9	13,4	15,2	8,9	12,5
Produits de condensation totaux	47,6	56,0	56,7	63,6	85,5
Dioxyde de carbone	31,5	25,0	22,1	10,5	6,5
Oxyde de carbone	20,9	19,0	21,2	25,9	8,0

influence considérable sur le rendement en produits désirés (*Tableau 13.1*). La concentration de l'oxygène est de 4-5 %.

Lorsqu'on baisse la température, le rendement en composés oxygénés augmente, mais la vitesse de réaction diminue très sensiblement. L'augmentation de la pression fait croître la vitesse de réaction et le rendement en alcools. La transformation ne dure alors que 1,0 à 1,5 s. L'accroissement du temps de séjour du mélange réactionnel dans la zone de réaction conduit à un moindre rendement en composés oxygénés au profit d'une formation plus intense de dioxyde de carbone.

Oxydation du butane et des essences

Aux Etats-Unis, l'oxydation du propane et du butane fournit plus de 100 000 t d'acétaldéhyde, sa production totale étant d'environ 500 000 t. Les procédés d'oxydation du propane et du butane en phase liquide à 150-200 °C sont d'un grand intérêt.

En U.R.S.S., l'oxydation industrielle du butane est effectuée en milieu d'acide acétique en présence de sels de cobalt ou de manganèse (0,3 % massiques de catalyseur), les produits étant amenés en continu (température: 165-200 °C; pression: 6-8 MPa). 100 parties (en masse) de butane fournissent 80 à 100 parties d'acide acétique, 12,6 parties d'acétate de méthyle, 7,6 parties d'acétate d'éthyle et 6,6 parties de méthyléthylcétone. On obtient aussi, en moindres quantités, acétone, acétaldéhyde, diacétyle, acétate de butyle, acide formique, méthanol, éthanol, butanol et composés bifonctionnels.

Emanuel à démontré en 1956, en se servant de l'exemple de l'oxydation du butane, qu'il était possible d'oxyder des gaz liquéfiés à une température légèrement inférieure à la critique (153 °C, 0,3 à 0,6 MPa) par amorçage gazeux avec 1 % de NO_2.

Le mécanisme de la formation des produits d'oxydation du butane est caractérisé par l'existence de deux directions possibles pour la réaction de propagation de la chaîne: interaction de $RO_2\cdot$ avec le butane et décomposition de $RO_2\cdot$ en produits comportant moins de carbones que la molécule de départ:

$$C_4H_{10}+O_2 \rightarrow C_4H_9\cdot + HO_2\cdot$$

$$C_4H_9\cdot + O{=}O \rightarrow C_4H_9OO\cdot$$

$$C_4H_9OO\cdot + C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9OOH + C_4H_9\cdot$$

$$CH_3CH_2CH(OOH)CH_3 \rightarrow CH_3CH_2COCH_3$$

$$CH_3CH_2COCH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3CH(OOH)COCH_3 \rightarrow CH_3CHO + CH_3COOH$$

L'aldéhyde acétique est tout de suite oxydé en acide acétique.

Le radical $C_4H_9OO\cdot$ peut présenter une décomposition donnant acétaldéhyde, acétone, méthanol et éthanol. Les acétates de méthyle et d'éthyle se forment par estérification des alcools correspondants

sous l'action de l'acide acétique:

$$CH_3CH(OO\cdot)CH_2CH_3 \rightarrow \begin{cases} CH_3CH(O)-CH_2CH_3(O) \rightarrow CH_3CHO + CH_3CH_2O\cdot \\ CH_3-CH(O)(O)CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CHO + CH_3O\cdot \\ CH_3CH(O)CH_2-CH_3(O) \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3O\cdot \end{cases}$$

Les radicaux $CH_3O\cdot$ et $CH_3CH_2O\cdot$ propagent la chaîne en réagissant sur le butane initial:

$$CH_3O + C_4H_{10} \rightarrow CH_3OH + C_4H_9\cdot$$
$$CH_3CH_2O\cdot + C_4H_{10} \rightarrow CH_3CH_2OH + C_4H_9\cdot$$

La préparation de l'acide acétique nécessite l'emploi d'un butane pur à 98-99 %. La présence d'isobutane dans le butane favorise la formation d'acétone et d'acétate de méthyle. Le propane donne également de l'acétone et de l'acétate de méthyle.

L'introduction d'eau dans la zone de réaction favorise une meilleure sélectivité du processus vis-à-vis de l'acide acétique, mais en diminue la vitesse.

Un procédé d'oxydation en phase liquide pour les essences a été mis au point. On oxyde la fraction essence totale distillant entre 30 et 115 °C (80 % de la matière première distille avant 75-80 °C). Comparé à l'oxydation du butane, ce procédé fournit plus d'acide acétique et d'acide propionique (*Tableau 13.2*).

Tableau 13.2

Rendement en produits d'oxydation du butane et de la fraction de tête des essences, kg/m³ du réacteur

Produits	Composant oxydé	
	butane	fraction de tête des essences
Acide acétique	80,0	85,0
Acide propionique	1,6	6,3
Acide formique	15,7	25,3
Méthyléthylcétone	10,7	4,1

Les essences de distillation et les raffinats de reformage peuvent servir de matière première pour la production d'acides carboxyliques bas-moléculaires.

Préparation des hydroperoxydes de tert-butyle et de tert-amyle. Il est relativement facile d'oxyder l'isobutane et l'isopentane en hydroperoxydes tertiaires correspondants en les soumettant à l'ac-

tion de l'oxygène (100 à 140 °C, catalyseurs : MgO et sels des métaux à valence variable). L'hydroperoxyde de *tert*-butyle est produit industriellement. On l'utilise comme initiateur de la polymérisation à radicaux libres dans la fabrication de caoutchouc synthétique et de fibres.

En U.R.S.S. comme à l'étranger, on étudie actuellement la possibilité d'utiliser ces peroxydes comme agents d'époxydation des isoamylènes en vue de leur transformation ultérieure en isoprène.

Oxydation des alcanes supérieurs en alcools. Les alkylsulfates que l'on prépare, notamment, à partir d'alcools primaires à masse moléculaire élevée, sont de très importants produits de base pour la fabrication de détergents efficaces.

En U.R.S.S., on a mis au point (Bachkirov et Kamzolkine) un procédé de préparation d'un mélange d'alcools primaires et secondaires par oxydation des alcanes liquides en présence d'acide borique. Vers 1980, la production d'alcools par ce procédé devait être, en U.R.S.S., supérieure de 79 % à celle de 1971. On utilise pour cette oxydation un mélange de *n*-alcanes liquides que l'on tire de la fraction diesel-oil par déparaffinage à l'urée.

L'oxydation se fait par un mélange azote-oxygène à 3-4,5 % d'oxygène, en présence de 4-5 % d'acide borique (par rapport à la masse des hydrocarbures initiaux).

L'acide borique réagit sur les alcools qui se forment en les fixant sous forme d'esters et les protégeant contre une oxydation plus poussée :

$$3C_{12}H_{25}OH + B(OH)_3 \rightarrow (C_{12}H_{25}O)_3B + 3H_2O$$

Les alcools issus de l'oxydation de la synthine (fraction C_{15}-C_{18} distillant entre 275 et 320 °C) sont un mélange d'isomères qui renferme en moyenne 87 % (molaires) de secondaires et 13 % de primaires.

La fraction totale des alcools d'oxydation directe de la paraffine contient les alcools de $C_9H_{19}OH$ à $C_{21}H_{43}OH$, mais la majeure partie est constituée d'alcools $C_{14}H_{29}OH$ à $C_{18}H_{37}OH$. Parmi ces derniers, il y a 17 à 25 % de primaires et 75 à 83 % de secondaires.

Oxydation des alcanes solides en acides carboxyliques. L'oxydation des alcanes par l'oxygène de l'air en présence de catalyseurs est conduite à 100-130 °C. On trouve parmi les produits, en plus des acides carboxyliques, hydroperoxydes, alcools, cétones, esters et autres substances à fonctions multiples (acides hydroxylés, cétoniques, dicarboxyliques ; lactones ; cétoalcools ; dicétones).

Dans une molécule d'alcane normal, seules les liaisons $\overset{|}{\underset{|}{-C-}}H$ secondaires sont oxydées avec une probabilité pratiquement égale. L'intermédiaire moléculaire primaire de l'oxydation est un hydro-

peroxyde secondaire:

$$R'CH_2\dot{C}HCH_2R'' \xrightarrow{O_2} R'CH_2\underset{\substack{|\\ OO\cdot}}{C}HCH_2R'' \xrightarrow{RH}$$

$$\longrightarrow R'CH_2\underset{\substack{|\\ OOH}}{C}HCH_2R''+R'CH_2\dot{C}HCH_2R''$$

La valence libre du radical $RO_2\cdot$ est saturée non seulement par détachement d'un atome H d'une autre molécule d'hydrocarbure, mais aussi par isomérisation en β et γ du groupe peroxy:

$$R'CH_2\underset{\substack{|\\ OOH}}{C}H-(CH_2)_n-\dot{C}HR'' \xrightarrow{O_2} R'CH_2\underset{\substack{|\\ OOH}}{C}H-(CH_2)_n-\underset{\substack{|\\ OO\cdot}}{C}HR'' \rightarrow$$

$$\rightarrow R'CH_2\underset{\substack{|\\ OOH}}{C}H-(CH_2)_{n-1}\dot{C}H_2+R''COOH$$

Les réactions intramoléculaires aboutissent à la formation des produits directement à partir des radicaux $RO_2\cdot$ sans la formation intermédiaire d'hydroperoxyde:

$$R'CH_2\overset{\substack{OOH\\ |}}{C}H(CH_2)_n\overset{\substack{OO\cdot\\ |}}{C}HR'' \rightarrow R'CH_2\overset{\substack{OOH\\ |}}{C}H-(CH_2)_{n-1}-\dot{C}H_2+R''COOH$$

C'est ainsi que se forment beaucoup d'acides lors de l'oxydation non catalysée des alcanes normaux.

La répartition des acides suivant leurs masses moléculaires s'écarte sensiblement du mécanisme connu de Langenbeck-Pritzkow (mécanisme α, selon lequel la liaison $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{|}{C}$ en α du groupe peroxy primaire est pratiquement la seule à se rompre).

Les quantités anomalement élevées d'acides bas-moléculaires (formique et acétique) qui s'accumulent dans l'oxydat, s'expliquent par l'action, à côté du mécanisme α, des mécanismes β et γ (isomérisation).

La décomposition des hydroperoxydes secondaires fournit des alcools et des cétones qui gardent la chaîne aliphatique de l'hydrocarbure de départ. Ces hydroperoxydes se décomposent par des réactions mono et bimoléculaires. Il y a en outre leur décomposition induite (sous l'effet de radicaux libres):

$$R'\overset{\substack{OOH\\ |}}{C}HCH_2R''+RO_2\cdot \rightarrow R'\underset{\substack{|\\ OOH}}{\dot{C}}CH_2R''+ROOH$$

$$\downarrow$$

$$R'\overset{\substack{O\\ \|}}{C}CH_2R''$$

Au cours de l'oxydation des alcanes normaux les alcools s'oxydent en cétones:

$$R'CH(OH)R'' \rightarrow R'\dot{C}(OH)R'' \xrightarrow{O_2} R'\overset{OO\cdot}{\overset{|}{C}}(OH)R'' \xrightarrow{RH}$$

$$\rightarrow R'\overset{OOH}{\overset{|}{C}}(OH)R'' \rightleftharpoons \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>C{=}O + H_2O_2$$

Les cétones réagissent sur l'oxygène plus aisément que les alcanes initiaux. L'oxygène attaque la cétone à l'emplacement de sa liaison $\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ en position α, la moins résistante.

L'α-cétoperoxyde formé se décompose en dicétone, acide et aldéhyde:

$$R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}\,\overset{OOH}{\overset{|}{C}}HR'' \rightarrow \begin{cases} R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}\,\overset{O}{\overset{\|}{C}}R'' \\ R'C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + R''C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \end{cases}$$

L'isomérisation du radical α-cétohydroperoxy donne un acide et une lactone:

$$R'\overset{OOH}{\overset{|}{C}}HC\overset{O}{\nearrow}-(CH_2)_n-\overset{OO\cdot}{\overset{|}{C}}HR'' \rightarrow R'C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + \overset{O}{\searrow}CH-(CH_2)_n-\overset{OOH}{\overset{|}{C}}HR'' \xrightarrow[H_2O]{}$$

$$\rightarrow \underbrace{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CO_2)_n-CHR''}_{\text{———O———}}$$

Lors de l'oxydation des cétones on voit se rompre les liaisons C—C en α, β, γ par rapport au carbonyle et se former des acides de C_2 à C_{n-2}.

Les acides gras synthétiques possèdent de divers domaines d'application dont les plus importants sont la fabrication de savons, graisses plastiques, plastifiants, émulgateurs, stabilisants, inhibiteurs de corrosion. Le rendement en telle ou telle fraction d'acides est

fonction de la composition et de la qualité de la paraffine, des procédés d'oxydation et de séparation des acides désirés.

L'oxydation d'un mélange d'alcanes solides ayant en moyenne entre 20 et 40 carbones est poursuivie jusqu'à l'obtention des acides carboxyliques qui contiennent principalement entre 10 et 20 carbones (*Tableau 13.3*).

Tableau 13.3

Oxydation de quelques paraffines commerciales

Paraffine	Limites d'ébullition de la paraffine initiale, °C	Nombre moyen de carbones d'une molécule		Rendement par rapport aux acides bruts, % massiques			
		paraffine initiale	acides	C_5-C_9	C_{10}-C_{16}	C_{17}-C_{20}	> C_{20}
Synthétique	275-390	19,4	13,0	22,6	46,5	16,9	13,9
Raffinerie de Drogobytch	350-370	28,1	14.5	12,2	44,7	17.4	25.7
Raffinerie de Novokouïbychev	370-470	30,7	14.8	11.0	39,2	22.2	27,6
	405-494	33.0	17,0	7,5	31,2	20.2	41,1

Aujourd'hui, les acides gras synthétiques sont préparés à partir d'alcanes solides (F = 40 à 48 °C) et liquides (F = 24 à 26 °C).

Les catalyseurs utilisés sont des mélanges de dérivés du manganèse et du sodium (ou du potassium). Ainsi, on utilise souvent un catalyseur préparé avec du sulfate de manganèse et des acides C_1 à C_4 qui peut être régénéré. Un autre bon catalyseur contient des savons manganésiens et sodiques d'acides gras synthétiques (C_5 à C_{20}).

Selon les concepts actuels, la majeure partie des produits d'oxydation des alcanes se forment, en présence d'un catalyseur K-Mn, par des voies parallèles à partir de radicaux peroxy sans passer par le stade d'hydroperoxyde. Dans ce cas, l'action régulatrice du catalyseur s'explique par son aptitude à réagir sur les radicaux peroxy sans rompre les chaînes réactionnelles (le métal participe à la propagation de la chaîne). Pourtant, ce schéma n'explique pas toutes les particularités de l'oxydation catalytique des hydrocarbures.

Oxydation des *n*-alcanes liquides (C_{14}-C_{20}) en acides dicarboxyliques. L'oxydation des paraffines liquides se déroule à 140-180 °C et sous 0.6 à 4 MPa. A 180°, c'est l'acide succinique que l'on obtient principalement. A 140 °C, le rendement en acides dicarboxyliques (du succinique au sébacique) s'élève à 70 % par rapport au produit initial converti.

Oxydation des cycloalcanes

Pratiquement, tout le caprolactame produit est utilisé pour fabriquer le Nylon 6 qui, ainsi que son prédécesseur Nylon 6.6, est un des plus importants polyamides servant à préparer des fibres synthétiques. En 1969, la part des fibres polyamides dans la production mondiale de fibres synthétiques (4,4 millions de tonnes) s'élevait à 41 %.

C'est le phénol qui a été autrefois la principale matière première de la production de caprolactame. Mais plus tard, le cyclohexane l'a remplacé et occupe aujourd'hui la position prédominante. Il existe à ce jour sept procédés industriels d'obtention du caprolactame à partir de cyclohexane; encore deux procédés sont en étude.

Dans presque tous les procédés, la première étape est l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène en un mélange de cyclohexanol et cyclohexanone, et la seconde est l'oxydation de ce mélange en acide adipique:

$CH_3(CH_2)_4COOH$

O_2

HOO

OOH

OH

HO OOH

$CH_3(CH_2)_4COOH$ $HO(CH_2)_5COOH$

COOH
CHO

acides inférieurs mono et dicarboxyliques

mono et dicyclohexyladipinates

Ce schéma ne montre pas toutes les réactions intermédiaires diverses qui ont lieu lors de l'oxydation du cyclohexane.

Suivant les conditions opératoires, la nature et la concentration du catalyseur, la présence d'impuretés dans le cyclohexane et autres facteurs, les proportions respectives des produits formés par les différentes voies peuvent présenter des variations très considérables.

Dans l'oxydation du cyclohexane, l'activité catalytique des métaux de valence variable va décroissant dans l'ordre :

$$Co > Cr > Mn > Fe > Al > Pb$$

L'industrie se sert le plus souvent de naphténates, laurates et stéarates de cobalt et de manganèse ($CoSt_2$, $CoSt_2OH$, $MnSt_2$).

Le catalyseur remplit ici trois fonctions: initiation de chaînes, terminaison et réglage du mélange produit.

La fonction d'initiation du sel d'un métal à valence variable est conditionnée par la formation de radicaux libres qui est, principalement, le résultat de l'interaction du catalyseur avec un hydroperoxyde, un alcool ou une cétone :

$$ROOH + CoSt_2 \longrightarrow CoSt_2OH + RO\bullet$$

$$ROOH + CoSt_2OH \longrightarrow CoSt_2 + H_2O + RO_2\bullet$$

$$\rangle CHOH + CoSt_2OH \longrightarrow \rangle \dot{C}OH + CoSt_2 + H_2O$$

Le catalyseur réduit réagit non seulement sur les produits moléculaires, mais aussi sur les radicaux libres en rompant les chaînes de réactions. Le catalyseur exerce un effet notable sur les proportions du cyclohexanol, de la cyclohexanone et de l'acide adipique, produits principaux du processus.

Lorsqu'on utilise les stéarates de cobalt, de manganèse ou de cuivre, la formation d'alcool, de cétone et d'hydroperoxyde est en même temps consécutive et parallèle. En présence de stéarate de cérium elle n'est que consécutive.

La formation parallèle de ces produits est due à l'interaction du catalyseur avec les radicaux peroxy qui fournit des produits moléculaires:

$$CoSt_2OH + RO_2\bullet \rightleftarrows ROOCoSt_2OH \longrightarrow ROH + CoSt_2 + O_2$$

Si l'on utilise comme catalyseurs des combinaisons de V(IV), Cr(III), Mo(VI), la sélectivité de l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanone est beaucoup plus élevée qu'en présence d'un catalyseur industriel ($CoSt_2$). Ces catalyseurs n'agissent pas sur les radicaux peroxy. Le rendement élevé en cétone est dû à la décomposition sélective de l'hydroperoxyde de cyclohexyle, principalement par voie moléculaire, en cyclohexanone (rendement jusqu'à 94 %).

Préparation de l'acide décanedicarboxylique-1,10 par oxydation du cyclododécane. *L'acide décanedicarboxylique*-1,10 trouve de nombreuses applications dans la fabrication de fibres polyamide et de lubrifiants précieux.

Le cyclododécartriène issu de la trimérisation du divinyle est soumis à l'ozonolyse ou à l'hydrogénation, puis à l'oxydation par l'air. Le rendement en acide par rapport au cyclododécane converti est de l'ordre de 60 %.

L'ozonolyse du cyclododécène se déroule d'une façon plus sélective (70 à 75 %).

Oxydation des alcènes

L'oxydation en phase liquide des alcènes se déroule selon un mécanisme en chaîne avec intervention de radicaux libres. Les intermédiaires sont des radicaux portant leur valence libre sur un atome de carbone ou d'oxygène. Tout d'abord l'oxygène attaque la position en α de la double liaison, ce qui donne l'hydroperoxyde correspondant :

$$>C{=}C\dot{C}< \xrightarrow{O_2} >C{=}CC{-}OO^{\bullet} \xrightarrow{>C=CCH<} >C{=}CC{-}OOH + >C{=}C\dot{C}<$$

Mais, pour la plupart des alcènes, la quantité d'oxygène consommé est de loin supérieure à celle d'hydroperoxyde accumulé. Ce résultat s'explique par le fait que les radicaux peroxy ne se limitent pas seulement à détacher un hydrogène (réaction de substitution), mais ils se fixent sur la double liaison :

$$>C{=}CC{-}OO^{\bullet} + >C{=}CCH \rightarrow >C{=}CC{-}OO{-}C\dot{C}CH$$

Le radical se décompose avec formation d'un oxyde d'alcène ou réagit sur l'oxygène pour engendrer un nouveau radical peroxy :

$$>C{=}CC{-}OO{-}C\dot{C}CH \rightarrow >C{=}CCO^{\bullet} + \underset{O}{C{-}C}CH \quad (\text{oxyde})$$

$$>C{=}CC{-}OO{-}C\dot{C}CH \rightarrow >C{=}CCOO{-}C\underset{OO^{\bullet}}{C}CH$$

Parallèlement aux réactions décrites des radicaux peroxy issus d'hydrocarbures non saturés, on voit se dérouler (surtout à la surface métallique du réacteur) une isomérisation et une décomposition monomoléculaire de ces radicaux avec formation d'aldéhydes:

$$CH_2{=}CHCH_2{-}OO\cdot \rightarrow \underset{\vdots\;\;\;\;\;|\;\;}{CH_2{=}CH{-}CH_2} \rightarrow CH_2O + CH_2CHO$$
$$O{-}O$$

$$\bullet CH_2CHO \begin{cases} \xrightarrow{RH} CH_3CHO + R\bullet \\ \xrightarrow{O_2} \underset{|\;\;\;\;\;\vdots}{CH_2{-}CHO} \rightarrow CH_2O + HCOO\bullet \end{cases}$$
$$O{-}O$$

Les aldéhydes sont facilement oxydés en acides. Les radicaux intermédiaires acylperoxy qui se forment alors sont les principaux agents d'époxydation

$$CH_3C\begin{matrix} {\nearrow O} \\ {\searrow OO\bullet} \end{matrix} + C_3H_6 \rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CHCH_3} + CH_3C\begin{matrix} {\nearrow O} \\ {\searrow O\bullet} \end{matrix}$$

Au cours de l'oxydation des aldéhydes, on voit se former des peracides: agents d'époxydation très réactifs. Ainsi, dans la réaction considérée (réaction de Priléjaïev) l'oxydation du propylène donne jusqu'à 15 % d'oxyde de propylène:

$$RC\begin{matrix} {\nearrow O} \\ {\searrow OOH} \end{matrix} + C_3H_6 \rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CHCH_3} + RC\begin{matrix} {\nearrow O} \\ {\searrow OH} \end{matrix}$$

Les transformations des radicaux et des produits moléculaires intermédiaires au cours de l'oxydation des alcènes conduisent à l'accumulation dans le système d'une large gamme de composés oxygénés.

L'utilisation des catalyseurs (Mo, W, V) permet d'obtenir une sélectivité sensiblement plus élevée du procédé d'oxydation des alcènes et de leur époxydation par les hydroperoxydes.

L'oxydation des alcènes est opérée sur une grande échelle industrielle afin de préparer oxydes d'alcènes, aldéhydes, aldéhydes et alcools non saturés (acroléine, alcool allylique), cétones.

En règle générale, l'oxydation des alcènes, contrairement à celle des alcanes, est un processus sélectif. L'oxydation de l'éthylène con-

duit à l'acétaldéhyde et à l'oxyde d'éthylène. La réaction est réalisée. essentiellement. par oxydation directe en phase vapeur. sur un catalyseur à l'argent. à des températures de l'ordre de 200-250 °C. sous pression atmosphérique. la durée de contact étant 3 à 8 s. Elle s'accompagne de formation de dioxyde de carbone et d'eau:

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{O_2} \begin{cases} \xrightarrow{Ag;\ 280\ °C} CH_2-CH_2 \text{ (pont O)} \\ \xrightarrow{PdCl_2;\ 80\text{-}90\ °C} CH_3C(=O)H \end{cases}$$

A côté de l'oxydation en phase vapeur de l'éthylène en oxyde d'éthylène, on connaît des procédés de synthèse en phase liquide. On a, notamment, proposé d'utiliser un complexe mercure-éthylène hydrolysable en oxyde d'éthylène ou d'oxyder l'éthylène en solution dans le phtalate de dibutyle sur un catalyseur au cuivre ou à l'argent.

L'oxydation des autres alcènes donne des cétones:

$$CH_3CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{PdCl_2,\ H_2O,\ 1/2\ O_2} CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$$

L'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde avec un rendement allant jusqu'à 95 %, est d'un grand intérêt pratique (0,8 à 1,3 MPa et 100 à 120 °C).

On conduit la réaction en présence d'une solution aqueuse de chlorure cuivrique additionné de chlorure palladeux:

$$CH_2=CH_2+PdCl_2+H_2O \longrightarrow CH_3CHO+Pd+2HCl$$

$$Pd+2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2+2CuCl$$

$$2CuCl+1/2\,O_2+2HCl \longrightarrow 2CuCl_2+H_2O$$

Une modification importante de ce procédé est la réaction de l'éthylène avec l'acide acétique et l'oxygène dans un solvant organique anhydre contenant des sels de cuivre et de palladium. Le produit obtenu est l'acétate de vinyle:

$$C_2H_4+CH_3COOH+1/2\ O_2 \longrightarrow CH_2=CHOCOCH_3+H_2O$$

On a également mis au point un procédé de synthèse de l'acrylonitrile par cyanuration oxydante de l'éthylène.

On peut préparer de l'acide méthacrylique par oxydation de l'isobutène:

$$CH_2CH(CH_3)CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2=C(CH_3)COH \xrightarrow{O_2} CH_2=C(CH_3)COOH$$

L'oxydation du butène-2 fournit de l'anhydride maléique :

$$\begin{matrix} CHCH_3 \\ \| \\ CHCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{CoMoO_4,\ V_2O_5;\ 450\,°C} \text{(anhydride maléique)} + 3H_2O$$

Oxydation du propylène. L'oxydation du propylène fournit l'acroléine dont on prépare de l'alcool allylique et de l'acide acrylique :

$$CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2{=}CHCHO \begin{cases} \xrightarrow{H_2,\ iso\text{-}C_3H_7OH} CH_2{=}CHCH_2OH \\ \xrightarrow{O_2} CH_2{=}CHCOOH \end{cases}$$

Cette oxydation est effectuée à 320-350 °C et sous 0,8-1 MPa, au contact de l'oxyde de cuivre (I) porté sur du carbure de silicium ou sur de la ponce.

L'oxydation catalytique en phase vapeur du propylène en oxyde, même si elle est conduite sur un catalyseur d'argent, se caractérise par un mauvais rendement en oxyde.

L'oxydation en phase liquide fournit 30 à 50 % de produit désiré. Il se forme dans ce cas beaucoup d'acides formique et acétique, ainsi qu'un bon nombre d'autres produits de décomposition.

On se propose d'utiliser comme catalyseurs de l'oxydation en phase liquide du propylène une suspension de cuivre, d'argent ou leurs oxydes. Le rendement en oxyde atteint 87 %. On propose également de faire usage de sels de cobalt, cuivre, manganèse, vanadium ou chrome activés par des sels de baryum ou de plomb.

Emanuel et collaborateurs ont mis au point un nouveau procédé de préparation de l'oxyde de propylène par oxydation conjuguée du propylène et de combinaisons faciles à oxyder (aldéhydes, cétones, alcano-arènes et alcanes). Une telle oxydation est réalisée en phase liquide à 70-150 °C sous pression. Les meilleurs rendements en oxyde de propylène ont été obtenus pour les couples conjugués aldéhyde-propylène et méthyléthylcétone-propylène.

L'oxydation catalytique du propylène en phase vapeur, en présence d'ammoniac ou d'éthylène et d'acide cyanhydrique, aboutit directement au nitrile acrylique :

$$C_3H_6 + NH_3 + 3/2\,O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCN + 3H_2O - 515\ \text{kJ/mol}$$

$$C_3H_6 + 3NH_3 + 3O_2 \rightarrow 3HCN + 6H_2O - 946\ \text{kJ/mol}$$

$$C_3H_6 + 3O_2 \longrightarrow 3CO + 3H_2O - 1025 \text{ kJ/mol}$$

$$C_3H_6 + 9/2\, O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2O - 1925 \text{ kJ/mol}$$

Préparation de l'oxyde de propylène par époxydation du propylène à l'aide d'hydroperoxydes d'hydrocarbures. Il en existe deux versions, partant soit d'isobutane, soit d'éthylbenzène. On obtient d'abord l'hydroperoxyde correspondant qui sert par la suite à époxyder le propylène. Le sous-produit de cette réaction, un alcool, est réduit en hydrocarbure de départ et recyclé, ou bien déshydraté en oléfine.

Oxydation des cycloalcènes. Depuis quelque temps, on prête une grande attention à l'oxydation des cycloalcènes (méthylcyclopentènes, cyclohexène, méthylcyclohexènes), car ces produits donnent la possibilité de synthétiser des oxydes cycliques et des alcools non saturés.

En outre, le phénol, les phénols diatomiques et les alcoylphénols peuvent être tirés du cyclohexène et ses dérivés par oxydation en présence de chlorure palladeux, époxydation et hydroxylation suivies de déshydrogénation des dérivés oxygénés du cyclohexane:

$$\text{(cyclohexène)} + {}^1\!/_2\, O_2 \xrightarrow{\text{PdCl}_2,\ 60\text{–}80\ ^\circ\text{C}} \text{(cyclohexanone, O)} \xrightarrow[H_2O]{400\ ^\circ\text{C}} \text{(phénol, OH)}$$

$$\text{(cyclohexène)} + H_2O_2 \xrightarrow[H_2O]{RSO_3H} \text{(époxyde, O)} \xrightarrow[H_2]{300\text{–}400\ ^\circ\text{C}} \text{(phénol, OH)}$$

$$\text{(cyclohexène)} + H_2O_2 \longrightarrow \text{(cyclohexanediol, OH, OH)} \xrightarrow[H_2O]{300\text{–}400\ ^\circ\text{C}} \text{(pyrocatéchine, OH, OH)}$$

Oxydation des arènes

Oxydation du benzène. L'oxydation du benzène en anhydride maléique se fait en phase vapeur sur un catalyseur fixe. Le rapport massique air: benzène peut varier dans de larges proportions entre 5 et 300. Suivant le catalyseur utilisé, la température est maintenue à un niveau allant de 250 à 600 °C. Pour le catalyseur à l'oxyde de vanadium la température optimale est de 300-400°, pour celui à l'oxyde de molybdène elle est de 425-475 °C. La pression est de l'ordre de 0,5-1 MPa. Le temps de séjour de la vapeur de benzène

dans la zone de réaction est compris entre 0,01 et 5,0 s

$$C_6H_6 \xrightarrow{1{,}5\,O_2} C_4H_2O_3 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Le taux de conversion du benzène en anhydride maléique est égal à 57-63 %. Le benzène s'oxyde suivant deux voies indépendantes: a) oxydation en anhydride maléique; b) combustion complète en CO_2 et H_2O.

Il existe un procédé d'oxydation non catalysée en phase vapeur qui permet de transformer le benzène directement en phénol, et cela dans les conditions industrielles (600-800 °C, 0,05 à 0,2 MPa). Le rendement en phénol est d'environ 50 %.

Oxydation de l'isopropylbenzène (cumène) en phénol et acétone. Cette oxydation est effectuée selon le procédé mis au point en U.R.S.S. par Serguéev, Kroujalov et Oudris.

Les étapes principales de ce procédé sont l'oxydation du cumène en hydroperoxyde et l'acidolyse de l'hydroperoxyde. Il y a deux techniques d'oxydation : 1° en émulsion dans de l'eau alcaline (130 °C; 0,5-1 MPa) par l'oxygène de l'air jusqu'à 25 % de conversion ; 2° en phase liquide à 120 °C par l'oxygène de l'air en présence d'un catalyseur : du cuivre sous forme de garnissage ou des sels de métaux à valence variable (naphténates, résinates).

Lorsque le cumène est oxydé en phase liquide, c'est principalement la liaison C—H tertiaire la moins résistante qui est attaquée. La présence du noyau benzénique en α de la liaison tertiaire l'affaiblit sensiblement ($\approx$310 kJ/mol) et l'oxydation se déroule à basse température avec une bonne sélectivité vis-à-vis de l'hydroperoxyde.

A 70-80 °C, l'hydroperoxyde de cumène est stable et l'oxydation de l'hydrocarbure se présente comme une réaction en chaîne non ramifiée :

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2 + HO_2\cdot \ \text{(initiation)}$$

$$C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5C(CH_3)_2OO\cdot \ \text{(propagation)}$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2OO\cdot + C_6H_5CH(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OOH + C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$$

$$2C_2H_5C(CH_3)_2OO\cdot \xrightarrow[O_2]{} C_6H_5C(CH_3)_2OOC(CH_3)_2C_6H_5 \ \text{(terminaison)}$$

A des températures plus élevées, l'oxydation du cumène présente une chaîne ramifiée dégénérée:

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2O\cdot + \cdot OH$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2O\cdot(\cdot OH) + C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OH + C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$$

Parmi les produits d'oxydation on a détecté l'acétophénone qui provient soit de la décomposition de l'hydroperoxyde, soit directement des radicaux peroxy:

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2O\cdot \rightarrow C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2OO\cdot \rightarrow C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 + CH_3O\cdot$$

L'oxydation du cumène en émulsion dans de l'eau alcaline est très rapide et hautement sélective vis-à-vis de l'hydroperoxyde. Par la suite, l'hydroperoxyde de cumène est soumis à l'acidolyse en phénol et acétone:

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5OH + CH_3COCH_3$$

Des homologues du benzène autres que le cumène, ainsi que des naphtalènes alcoylés (v. *Chapitre 8*), peuvent être oxydés en hydroperoxydes. C'est ainsi que l'on obtient le *p*-crésol par oxydation du *p*-cymène avec décomposition du produit intermédiaire, l'hydroperoxyde de *p*-cymène. L'oxydation du *p*-diisopropylbenzène conduit à l'hydroquinone; celle du β-isopropylnaphtalène au β-naphtol:

$$(CH_3)_2CHC_6H_4CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} HOOC(CH_3)_2C_6H_4C(CH_3)_2OOH \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\rightarrow HOC_6H_4OH + 2CH_3COCH_3$$

$$C_{10}H_7CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_{10}H_7OH + CH_3COCH_3$$

L'oxydation catalytique (sur de l'anhydride vanadique V_2O_5) en phase vapeur du naphtalène aboutit à l'anhydride phtalique utilisé dans la fabrication de résines alkyd et polyester, de plastifiants pour PVC, de colorants (v. *Chapitre 8*).

Oxydation du toluène. Un procédé intéressant de préparation du caprolactame est celui au toluène (v. *Chapitre 8*). L'oxydation catalytique (sels organiques de cobalt ou de manganèse) en phase liquide du toluène à 150-170 °C et sous 1 MPa conduit à l'acide benzoïque. Une modification de ce procédé consiste à oxyder le toluène

en solution dans de l'acide acétique par l'oxygène en présence d'acétate de cobalt (70-90 °C).

On obtient un rendement en acide benzoïque de 85 à 90 %. Puis l'acide benzoïque est hydrogéné en phase liquide sur un métal noble en guise de catalyseur. L'acide cyclohexanecarboxylique est traité à l'acide nitrosylsulfurique $(NO)HSO_4$ pour obtenir du caprolactame.

On dispose également d'un procédé d'obtention du phénol par décarboxylation oxydante de l'acide benzoïque à 220-250 °C:

$$C_6H_5COOH \xrightarrow{O_2} C_6H_5OH + CO_2$$

Le rendement en phénol s'élève à 85 %.

Oxydation de l'éthylbenzène. On peut utiliser l'oxydation en phase liquide de l'éthylbenzène par l'air en présence d'acétate de manganèse pour fabriquer, avec un rendement élevé, de l'acétophénone (on obtient parallèlement de faibles quantités d'acide benzoïque). C'est un des stades du procédé industriel de préparation du styrène (v. *Chapitre 8*).

Oxydation des xylènes. On oxyde le *p*-xylène pour obtenir de l'acide téréphtalique qui présente un grand intérêt au point de vue de la fabrication de polytéréphtalate d'éthylène. On connaît plusieurs procédés de préparation de cet acide, dont un qui est basé sur l'oxydation catalytique du *p*-xylène à 140-150 °C et sous pression en présence de sels de cobalt ou de manganèse.

Il s'agit d'une réaction radicalaire en chaîne. L'acide *p*-toluique qui en résulte est estérifié par le méthanol et oxydé de nouveau:

$$CH_3C_6H_4CH_3 \xrightarrow{O_2} HOOCC_6H_4COOH \xrightarrow{CH_3OH}$$
$$\longrightarrow CH_3C_6H_4COOCH_3 + H_2O$$
$$CH_3C_6H_4COOCH_3 \xrightarrow{O_2} HOOCC_6H_4COOCH_3 \xrightarrow{CH_3OH}$$
$$\longrightarrow H_3COOCC_6H_4COOCH_3$$

On a élaboré actuellement un procédé à un stade où le *p*-xylène s'oxyde en acide téréphtalique suivant le schéma:

$$CH_3C_6H_4CH_3 \longrightarrow HOOCH_2C_6H_4CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3C_6H_4CHO \longrightarrow HOOCC_6H_4CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOOCC_6H_4CH_3 \longrightarrow HOOCC_6H_4CHO \longrightarrow HOOCC_6H_4COOH$$

L'oxydation du *p*-xylène est conduite en milieu d'acides monocarboxyliques en présence d'un catalyseur — sel d'un métal de transition (Co et Mn) — et d'un promoteur bromé. Le *p*-xylène est oxydé en milieu d'acide acétique à 195-205 °C et sous une pression allant jusqu'à 1,5 MPa. On introduit 0,45 % (massiques) de catalyseur additionné de promoteur. Le rendement en acide téréphtalique est de l'ordre de 94-95 %, l'acide étant pur à 99 %.

Une version de ce procédé prévoit l'oxydation du *p*-xylène en acide téréphtalique sans qu'on ait recours aux additifs bromés agressifs : on utilise un catalyseur au cobalt et comme activateur acétaldéhyde, paraldéhyde ($C_6H_{12}O_3$), méthyléthylcétone. Le rendement en acide téréphtalique atteint 97-98 %.

Par oxydation du *m*-xylène à 160 °C et sous 1,5-2 MPa, en présence d'acétate de manganèse et de bromure de cobalt, on obtient de l'acide isophtalique. La réaction a lieu en solution dans l'acide acétique.

L'oxydation de l'*o*-xylène fournit l'anhydride phtalique (v. *Chapitre 8*).

Oxydation des benzènes tri et tétraméthylés. En oxydant le pseudocumène, le mésitylène et l'hémimellitol, on aboutit à des acides benzènetricarboxyliques. On peut obtenir des acides aromatiques tétracarboxyliques par oxydation du durène, de l'isodurène et du prehnitène.

Aujourd'hui, l'industrie se sert surtout, dans ce but, de pseudocumène, durène et mésitylène. Le pseudocumène fournit l'acide trimellique

et le durène, l'acide pyromellique

Ces acides servent de matière première dans la fabrication de plastifiants, de polymères thermostables, d'additifs, de résines époxy, de colorants.

Ammonolyse oxydante des arènes. L'ammonolyse oxydante donnant des nitriles aromatiques est conduite en phase vapeur à 400-550 °C :

$$ArCH_3 + NH_3 + 3/2\,O_2 \rightarrow ArCN + 3H_2O$$

ou

$$2ArCH_3 + 3NO \rightarrow 2ArCN + 3H_2O + 1/2\,N_2$$

Une réaction de grand intérêt pratique est la préparation de l'acrylonitrile par ammonolyse oxydante du propylène. Le rendement en nitrile acrylique peut varier entre 53 et 84 % suivant le catalyseur utilisé (Bi, P, Mo, Si, Ba, F, V, Fe, Ni, Mn, Te, Sb, Sn, Cl, Cu, W).

Références

Александров Ю. А. Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений (Autooxydation en phase liquide des composés organo-élémentaires). М., Наука, 1978.

Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода (Catalyse hétérogène dans les réactions faisant intervenir de l'oxygène moléculaire). Киев, Наукова думка, 1977.

Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений (Mécanisme de l'oxydation en phase liquide des composés oxygénés). Минск, Наука и техника, 1975.

Марголис Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах (Oxydation des hydrocarbures sur les catalyseurs hétérogènes). М., Химия, 1977.

Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е., Арико Н. Г. Процессы окисления в природе и технике (Réactions d'oxydation naturelles et industrielles). Минск, Наука и техника, 1978.

Мицкевич Н. И., Ерофеев Б. В. Сопряженное с окислением декарбоксилирование карбоновых кислот (Décarboxylation des acides carboxyliques associée à leur oxydation). Минск, Наука и техника, 1970.

Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе (Réactions en chaîne d'oxydation des hydrocarbures à l'état liquide). М., Наука, 1965.

Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений (Rôle du milieu dans les réactions radiculaires par chaînes d'oxydation des composés organiques). Минск. Наука и техника, 1975.

Fon Ken G., Johnson R. Chemical Oxidation with Microorganisms. New York, 1972.

Nonhebel D., Walton G. Free-radical chemistry. London, 1972.

CHAPITRE 14

PROCÉDÉS D'HYDROGÉNATION DANS LA TRANSFORMATION DU PÉTROLE

14.1. Classification des procédés

☞ Les *procédés d'hydrogénation*, conduits sous pression et avec recyclage d'hydrogène, ont trouvé de nombreuses applications dans la transformation du pétrole et la pétrochimie. Ils servent à préparer des essences stables à haut indice d'octane, à améliorer la qualité des diesel-oils et fuel-oils, ainsi que celle des lubrifiants. La pétrochimie prépare par hydrogénation cyclohexane avec ses dérivés, nombreuses amines, alcools et autres monomères.

La progression rapide des procédés d'hydrogénation au cours de ces dernières années s'explique par des exigences plus strictes concernant la qualité des produits pétroliers commerciaux, une baisse considérable du coût de la production d'hydrogène et la création de nouveaux catalyseurs très efficaces.

Les procédés d'hydrogénation de l'industrie pétrolière évoluent dans deux directions: hydroraffinage et hydrogénation destructive (hydrocraquage, hydrodésalcoylation).

L'*hydroraffinage* consiste à détruire les composés hétéroatomiques contenus dans la matière première et à saturer par l'hydrogène les produits de décomposition, avec dégagement de sulfure d'hydrogène, d'ammoniac et d'eau.

L'*hydrocraquage* (craquage hydrogénant) conduit à la fragmentation des composants de la matière première, accompagnée de saturation en hydrogène des fragments qui se forment.

L'*hydrodésalcoylation* est une réaction de détachement de chaînes latérales des arènes alcoylés qui fournit des arènes non substitués et des alcanes.

14.2. Principes chimiques des procédés

Classification des réactions catalytiques avec l'hydrogène

Les réactions catalytiques avec intervention de l'hydrogène, extrêmement diverses, peuvent être classées comme suit.

1° *Hydrogénation catalytique*: addition de l'hydrogène sur les

liaisons multiples (C = C, C ≡ C, C—C aromatiques, N=N, N=C, etc.).

2° *Hydrogénation destructive* (*hydrogénolyse* ou *hydrocraquage*): craquage en présence d'hydrogène. Les réactions d'*hydrodésalcoylation* se rattachent également à ce type de processus.

3° *Réduction catalytique*: interaction de l'hydrogène avec des combinaisons oxygénées.

L'industrie pétrolière utilise surtout les deux premiers types de réactions. On se sert de la réduction catalytique dans les procédés d'hydroraffinage des fractions pétrolières afin de les débarrasser des composés oxygénés.

On choisit les conditions opératoires optimales en se fondant sur les études chimico-thermodynamiques.

Thermodynamique et catalyseurs d'hydrogénation

Beaucoup de traits communs relatifs aux lois physico-chimiques unissent les réactions d'hydrogénation et celles de déshydrogénation. Il s'agit alors d'un système de transformations réversibles.

Toutes les réactions d'hydrogénation sont exothermiques. Les effets thermiques des principales réactions d'hydrogénation ont les mêmes valeurs que ceux des réactions de déshydrogénation, mais de signe opposé. Nous donnons ci-après les valeurs de ΔH^0_{298} pour quelques réactions, en kJ/mol :

$RCH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} RCH_2CH_3$ . . . . . 113 – 134

$CH{\equiv}CH \xrightarrow{2H_2} CH_3CH_3$ 310

C_6H_6 (benzène) $\xrightarrow{3H_2}$ C_6H_{12} (cyclohexane) 206

$RCHO \xrightarrow{H_2} RCH_2OH$ . . . . 67 – 84

$RCN \xrightarrow{2H_2} RCH_2NH_2$ . . . . 134 – 159

Les différentes classes de composés forment les séries suivantes en fonction de leur aptitude à l'hydrogénation :

alcènes > alcynes > arènes

aldéhydes > cétones > nitriles > acides carboxyliques

Suite à l'exothermicité des principales réactions d'hydrogénation, il est clair qu'avec l'élévation de température l'équilibre se déplacera du côté des réactions endothermiques de déshydrogénation. Il s'ensuit que les procédés d'hydrogénation sont à réaliser à la température la plus basse possible. Pourtant, afin d'assurer une vitesse

acceptable des réactions, le procédé industriel est conduit à 100-400 °C (suivant l'activité du catalyseur et la réactivité de la matière première) sous une pression comprise entre 0,15-0,5 et 30-40 MPa.

Les catalyseurs pouvant accélérer aussi bien la synthèse directe que la synthèse inverse, les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation doivent être catalysées par les mêmes espèces. Ce sont, principalement, les métaux des groupes I et VIII (Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Pt, Pd), certains oxydes (MgO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3), sulfures (MoS_3, WS_3) et catalyseurs polyfonctionnels.

Hydrogénation à l'emplacement des liaisons multiples

Les hydrocarbures non saturés sont facilement hydrogénés en présence de catalyseurs même à température normale. Les alcadiènes sont les premiers à être hydrogénés, ensuite vient le tour des alcènes avec leur double liaison à l'extrémité de la molécule et, enfin, celui des alcènes, dont la double liaison se trouve au centre de la molécule. L'addition facile de l'hydrogène sur les doubles liaisons se trouvant en bout de chaîne s'explique par une moindre stabilité de ces dernières par rapport aux doubles liaisons du milieu de la molécule.

Les alcynes, ainsi que les alcènes, entrent facilement en réaction avec l'hydrogène. L'acétylène en présence d'un catalyseur au nickel commence à réagir dès la température ambiante, mais la température opératoire optimale se situe aux environs de 150 °C:

$$CH \equiv CH \xrightarrow{H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3CH_3$$

De même que pour les alcènes, les triples liaisons du bout de chaîne sont hydrogénées plus vite que les liaisons C≡C intérieures.

Hydrogénation des arènes

Il est beaucoup plus difficile d'hydrogéner un noyau benzénique qu'un composé aliphatique non saturé. L'addition de l'hydrogène sur toute double liaison est exothermique, alors que l'hydrogénation du benzène en dihydro-1,2 benzène est une réaction endothermique. Par la suite, le dihydrobenzène à doubles liaisons conjuguées est aisément hydrogéné de façon exothermique:

$$C_6H_6 + H_2 \longrightarrow C_6H_8 - 24\ kJ/mol$$

$$C_6H_8 + H_2 \longrightarrow C_6H_{10} + 110\ kJ/mol$$

$$C_6H_{10} + H_2 \longrightarrow C_6H_{12} + 119\ kJ/mol$$

$$C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12} + 205\ kJ/mol$$

Les homologues du benzène sont encore moins faciles à hydrogéner. Si l'on prend pour 1 la vitesse d'hydrogénation du benzène, les vitesses relatives pour les homologues seront à peu près suivantes:

Toluène	0,6	Isopropylbenzène	0,3
Ethylbenzène	0,4	Triméthyl-1,3,5 benzène	0,2

Les arènes à liaisons latérales non saturées sont hydrogénés de façons variables suivant le catalyseur et les conditions opératoires. Sur un catalyseur actif (nickel), la chaîne latérale est hydrogénée en même temps que le noyau. Sur un catalyseur au cuivre, la chaîne latérale est la seule à subir l'hydrogénation. Ainsi, le styrène peut fournir soit de l'éthylcyclohexane, soit de l'éthylbenzène:

$C_6H_5CH{=}CH_2$ —(Ni)→ $C_6H_{11}CH_2CH_3$; —(Cu)→ $C_6H_5CH_2CH_3$

Les arènes condensés sont plus faciles à hydrogéner que les benzéniques. Voici les vitesses relatives d'hydrogénation des arènes polycycliques sur un catalyseur au nickel ($Ni\text{-}Al_2O_3$, 20-30 MPa, 120-200 °C):

Benzène	→ cyclohexane	1
Naphtalène	→ tétraline	3,14
Anthracène	→ dihydro-9,10 anthracène	3,26

Le principe essentiel de l'hydrogénation des systèmes aromatiques condensés est le caractère consécutif de la saturation en hydrogène des noyaux benzéniques, la vitesse de réaction diminuant parallèlement à la saturation. Ainsi, si l'on prend égale à l'unité la vitesse relative d'hydrogénation de l'anthracène en dihydro-9,10 anthracène avec saturation des carbones en γ du cycle médian, l'addition d'une mole d'hydrogène se fera à une vitesse de 0,94, la vitesse d'hydrogénation du dernier cycle n'étant égale qu'à 0,01 (les chiffres après le point-virgule sont les vitesses relatives de réaction):

anthracène —(H_2; 1)→ dihydro-9,10 anthracène —(H_2; 0,94)→ tétrahydroanthracène —($2H_2$; 0,45)→ octahydroanthracène —($3H_2$; 0,01)→ perhydroanthracène

Parallèlement à l'hydrogénation consécutive des cycles aromatiques, on observe parfois la coupure des cycles saturés formés, ainsi que la formation d'arènes alcoylés. Les réactions d'hydrogénation destructive des composés aromatiques seront considérées plus bas.

Hydrocraquage

L'*hydrocraquage* (*hydrogénolyse, hydrogénation destructive, hydrodésalcoylation*) et l'hydroraffinage sont usuellement réalisés à l'aide de catalyseurs bifonctionnels qui sont également actifs dans les réactions d'hydrogénation et de craquage. La fonction craquante du catalyseur est remplie par des composés de nature acide qui orientent la réaction suivant le mécanisme carbocationique (oxyde d'aluminium, silicoaluminates, zéolites), la fonction hydrogénante étant le fait, principalement, des métaux du groupe VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, ...).

Hydrocraquage des alcènes. Sur les centres acides du catalyseur les alcènes se transforment en carbocations, ces derniers réagissant selon le mécanisme qui leur est propre. Ils s'isomérisent et se coupent en conformité avec la règle β (*Chapitre 12*). Parallèlement, sur les centres hydrogénants, il y a saturation des alcènes initiaux, ainsi que de ceux qui se sont formés par coupure des carbocations. Le rapport des vitesses d'hydrogénation et de transformation ionique dépend de l'activité du catalyseur. Si on a un catalyseur à haute activité acide, l'isomérisation et la fragmentation des ions sont plus rapides que la saturation. Ce fait détermine la formation de composés ramifiés de faible masse moléculaire, dont l'isobutane. Les catalyseurs à haute activité hydrogénante favorisent la saturation des alcènes et les produits qui en résultent sont des alcanes à grande masse moléculaire, bien peu isomérisés.

Hydrocraquage des alcanes. Les alcanes sont des systèmes inaptes aux réactions d'addition. Leur hydrogénation est donc obligatoirement précédée d'une destruction (craquage) et souvent d'une isomérisation. Les fragments et les doubles liaisons qui se forment se saturent immédiatement en hydrogène. En première approximation, l'hydrocraquage peut être considéré en tant qu'une combinaison du craquage catalytique et de l'hydrogénation.

L'équation ci-dessous décrit sous une forme générale la réaction d'hydrogénation destructive des alcanes:

$$C_nH_{2n+2} + H_2 \longrightarrow C_mH_{2m+2} + C_{n-m}H_{2(n-m)+2}$$

Au cours de l'hydrocraquage, toute liaison C—C d'une molécule d'alcane peut se rompre. Le calcul thermodynamique montre que c'est la réaction de détachement du méthane qui présente la constante d'équilibre la plus élevée. Mais dans les procédés industriels, le rôle déterminant est celui des facteurs cinétiques et la vitesse de

rupture des différentes liaisons C—C est fonction du catalyseur choisi.

L'effet thermique de l'hydrogénation destructive est la somme des effets des réactions endothermiques de craquage et des réactions exothermiques d'hydrogénation. Il présente des variations très importantes.

On considère usuellement que l'hydrocraquage sur catalyseurs bifonctionnels se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, sur les centres actifs d'hydrogénation-déshydrogénation, les hydrocarbures initiaux sont déshydrogénés en alcènes (la concentration en ces derniers étant très faible). Puis les alcènes se transforment facilement en carbocations sur les centres acides du catalyseur, ces carbocations amorçant un processus carbocationique en chaîne analogue au craquage catalytique.

Ce qui distingue principalement le craquage catalytique de l'hydrocraquage, c'est le fait que la conversion totale des alcanes est plus élevée en hydrocraquage qu'en craquage catalytique. Cela est dû à la facilité de la formation d'alcènes sur les centres hydrogénants-déshydrogénants des catalyseurs d'hydrocraquage. En craquage catalytique la formation des alcènes se déroule avec beaucoup plus de difficulté, essentiellement en raison de la destruction thermique. Ainsi, l'étape la plus lente et qui absorbe le plus d'énergie lors d'un processus en chaîne — initiation de la chaîne, échelon déterminant la vitesse de tout le processus — est plus rapide dans le cas de l'hydrocraquage que dans celui du craquage catalytique. Les produits de l'hydrogénolyse ont une nature saturée. Les catalyseurs d'hydrocraquage ne sont pratiquement pas encrassés de coke, car les alcènes sont vite hydrogénés sans avoir le temps de subir une polymérisation et une condensation.

Hydrocraquage des cycloalcanes. Les transformations des cycloalcanes en présence de catalyseurs hydrogénants consistent en rupture de leur cycle sur toutes les liaisons possibles, après quoi les deux extrémités du fragment ainsi formé se saturent. Chez les cycloalcanes substitués, c'est la liaison en β du substituant qui se rompt de préférence :

$$\text{(cyclopentane)}-CH_3 \xrightarrow{H_2} \begin{cases} \xrightarrow{\text{liaison en } \beta} CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3 \\ \xrightarrow{\text{liaison en } \gamma} CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3 \\ \xrightarrow{\text{liaison en } \alpha} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \end{cases}$$

A 250-270 °C et sous une pression initiale d'hydrogène de 2,1 MPa, en présence d'un catalyseur à l'aluminium-platine, le méthylcyclopentane se transforme en méthyl-2 pentane, méthyl-3 pentane et hexane dans le rapport de 7 : 2 : 1.

En présence de catalyseurs acides, la rupture de cycle est peu marquée chez les cycloalcanes penta et hexagonaux (v. *Chapitre 12*). On y observe surtout l'isomérisation des cycloalcanes hexagonaux en pentagonaux. Les cycloalcanes alcoylés présentent une isomérisation au niveau de la position des substituants, un hydrocraquage des chaînes latérales aliphatiques longues et, dans une faible mesure, une rupture de cycle avec formation d'alcanes à 3-5 carbones.

L'hydrocraquage des cycloalcanes polycycliques, tels que la décaline, se déroule plus aisément que celui des alcanes ayant le même nombre de carbones. Les cycloalcanes bicycliques se transforment principalement en monocycliques avec un haut rendement en dérivés du cyclopentane.

Hydrocraquage des arènes. Thermodynamiquement, le benzène et ses dérivés peuvent être hydrocraqués en méthane:

$$C_7H_8 + 10H_2 \rightleftharpoons 7CH_4$$

En outre, les arènes peuvent se décomposer en carbone et hydrogène. Cependant, dans les conditions industrielles, lorsque la réaction n'est pas poursuivie jusqu'à l'état d'équilibre, les arènes non substitués restent stables.

En présence de catalyseurs hautement hydrogénants, les arènes alcoylés subissent l'hydrodésalcoylation par détachement consécutif du méthane:

$$CH_3C_6H_4C(CH_3)_3 \xrightarrow[CH_4]{H_2} CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2 \xrightarrow[CH_4]{H_2} CH_3C_6H_4CH_2CH_3 \xrightarrow[CH_4]{H_2} CH_3C_6H_4CH_3 \xrightarrow[CH_4]{H_2}$$

$$\rightarrow C_6H_5CH_3 \xrightarrow[CH_4]{H_2} C_6H_6$$

L'hydrocraquage des arènes polycycliques passe ordinairement par un stade intermédiaire d'hydrogénation d'un des cycles, la décomposition intervenant non sur les hydrocarbures de départ, mais

sur leurs dérivés hydrogénés:

H_2 H_2 CH_3 $4H_2$ $+3CH_4$ $2H_2$ CH_3 $9H_2$ $+7CH_4$

La réaction se poursuit jusqu'à la formation d'arènes monocycliques non substitués et méthylés.

En présence de catalyseurs à haute activité acide, les réactions des arènes sont considérablement plus diverses et complexes que sur les catalyseurs hydrogénants. Les benzènes méthylés et éthylés s'isomérisent, en règle générale, suivant la position des substituants et par disproportionnation:

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 C_2H_5 CH_3 CH_3 CH_3 2 CH_3

Vu la nature ionique de la réaction, la désalcoylation des méthyl et éthylbenzènes est fortement endothermique et, pratiquement, n'a pas lieu.

Les alcoylbenzènes comportant dans leur chaîne latérale trois carbones ou plus sont désalcoylés comme lors du craquage catalyti-

que :

$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3 \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftarrows}} CH_3CH_2CH_2CH_2-C_6H_5H^+ \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows C_6H_6 + \overset{+}{C}H_2CH_2CH_2CH_3$$

Le carbocation aliphatique s'isomérise et se stabilise en se saturant d'hydrogène :

$$\overset{+}{C}H_2CH_2CH_2CH_3 \rightleftarrows CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH_3 \underset{H^+}{\rightleftarrows}$$

$$\rightleftarrows CH_2{=}C(CH_3)CH_3 \overset{H_2}{\rightleftarrows} CH_3CH(CH_3)CH_3$$

Les carbocations alcoyles à nombre élevé de carbones se décomposent aisément après isomérisation, donnant finalement des mélanges d'alcanes ramifiés.

En présence de catalyseurs fortement acides, les arènes polycycliques sont hydrogénés en monocycles à substituants divers et se décomposent ensuite à l'exemple des alcoylbenzènes. L'hydrocraquage des arènes polycycliques fournit également des quantités considérables de dérivés de la tétraline et de l'indane.

En comparant les vitesses d'hydrocraquage des différentes classes d'hydrocarbures, on constate que l'hydrogénation des structures polycycliques en hydrocarbures possédant un seul noyau aromatique ou alicyclique est un processus rapide. L'hydrogénation des arènes et des cycloalcanes avec destruction du dernier cycle est relativement plus lente. Relativement lent est également l'hydrocraquage des alcanes. On voit donc s'accumuler, parmi les produits de la réaction, des dérivés d'arènes et de cycloalcanes monocycliques ainsi que des alcanes, ramifiés le plus souvent.

Hydrogénation des composés sulfurés. La réaction principale de l'hydroraffinage est l'*hydrogénation destructive des composés organiques sulfurés*. L'hydrogénolyse de ces corps débute par la rupture de la liaison C—S, l'hydrogène se fixant sur les fragments qui en résultent. Cette réaction conduit aux hydrocarbures correspondants et au sulfure d'hydrogène.

Les mercaptans se transforment directement en ces produits:

$$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$$

Les sulfures passent par le stade de formation de mercaptans:

$$RSR' + H_2 \rightarrow RH + R'SH$$

$$R'SH + H_2 \rightarrow R'H + H_2S$$

Les disulfures passent également par ce stade avant de se transformer en sulfure d'hydrogène et hydrocarbures correspondants:

$$RSSR' \xrightarrow{H_2} RSH + R'SH \xrightarrow{H_2} RH + R'H + 2H_2S$$

Dans les sulfures cycliques tels que le tétrahydrothiophène, il y a d'abord rupture du cycle, puis détachement de sulfure d'hydrogène avec formation de l'hydrocarbure correspondant:

$$\text{S} \xrightarrow{2H_2} CH_3CH_2CH_2CH_3 + H_2S$$

Le thiophène, le benzo et le dibenzothiophène sont d'abord hydrogénés en dérivés du tétrahydrothiophène, ces derniers se transformant ensuite en alcanes et dérivés alcoylés d'arènes:

$$\text{R, S} \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH(R)CH_3 + H_2S$$

$$\text{R, S} \xrightarrow{H_2} \text{R}, C_2H_5 + H_2S$$

$$\text{S} \xrightarrow{H_2} + H_2S$$

Les cycles aromatiques ne se saturent pas dans les conditions de l'hydroraffinage ; cette saturation ne se produit que dans des conditions plus rigoureuses.

Les réactions de l'hydrogène avec les composés sulfurés sont exothermiques. Il n'y a aucune contrainte thermodynamique qui limiterait l'hydrogénation des composés organiques sulfurés dans l'intervalle de températures entre 300 et 800 K. Ce sont le thiophène et ses dérivés qui résistent le plus à l'hydrogénation. Une épuration poussée des produits pétroliers en vue d'éliminer le soufre qui y est contenu sous forme de thiophènes est possible sous une pression partielle élevée d'hydrogène (3 MPa et plus) et à une température inférieure à 700 K.

Le facteur qui limite la profondeur de la désulfuration est la vitesse de réaction. La cinétique de l'hydrogénation des composés organiques sulfurés dépend dans une large mesure de leur composi-

tion. En règle générale, la vitesse d'hydrogénation croît dans l'ordre : thiophènes $<$ tétrahydrothiophènes $\approx$ sulfures $<$ disulfures $<$ mercaptans.

Plus une molécule de composé organique sulfuré renferme de noyaux aromatiques et alicycliques, plus elle est stable.

Hydrogénation des composés azotés. Les *composés ograniques* azotés sont considérablement plus difficiles à hydrogéner que les combinaisons du soufre. A structures égales, la résistance à l'hydrogénation augmente le long de la série : composés organiques sulfurés $<$ $<$ composés organiques oxygénés $<$ composés organiques azotés.

Cet ordre ne coïncide pas avec celui de la variation de résistance des liaisons (en kJ/mol) :

C—C	C—O	C—S	C—N
365,6	292,2	227,5	202,8

Pourtant, selon Balandine, en appréciant la facilité de l'hydrogénolyse des liaisons, il faut tenir compte de l'énergie dégagée lors de la formation de nouvelles liaisons entre les fragments moléculaires et les atomes superficiels du catalyseur, ce qui donne une autre barrière énergétique de la réaction, présentée ci-dessous pour le nickel (en kJ/mol) :

C—C	C—N	C—S	C—O
187,8	108,5	20,9	16,7

Ces valeurs retrouvent déjà d'une façon satisfaisante les données sur les stabilités relatives des liaisons carbone—hétéroatomes.

Les plus faciles à hydrogéner sont les composés dont l'azote fait partie d'une amine aliphatique ou alcoylaromatique :

$$C_6H_5CH_2NH_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5CH_3 + NH_3$$

L'aniline, dont le groupe amine est lié au noyau aromatique, se prête à l'hydrogénation beaucoup moins facilement :

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_6 + NH_3$$

L'azote entrant dans une structure cyclique est le moins aisé à éliminer. La pyridine se convertit en pentane et ammoniac suivant

le schéma:

$$\underset{N}{} \xrightarrow{3H_2} \underset{NH}{} \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{H_2}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + NH_3$$

Le pyrrole est hydrogéné en butane et ammoniac:

$$\underset{NH}{} \xrightarrow{2H_2} \underset{NH}{} \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{H_2}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + NH_3$$

L'hydrogénation des arènes bi et polycycliques commence par le noyau portant l'hétéroatome:

$$\underset{N}{} \xrightarrow{2H_2} \underset{NH}{} \xrightarrow{H_2}$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5C_3H_7 + NH_3$$

L'hydrogénation des composés azotés est pratiquement complète en présence de catalyseurs usuels d'hydroraffinage.

Transformations des composés oxygénés et organométalliques. Dans les distillats pétroliers moyens, l'oxygène est représenté par des composés de type alcools, éthers, phénols ou acides naphténiques. L'oxygène des fractions à point d'ébullition élevé fait partie, principalement, de liaisons en pont et de cycles moléculaires. On trouve le plus de *composés oxygénés* dans les résines et les asphaltènes. La teneur en résines augmente avec la température d'ébullition des fractions: de 0,1 % dans l'essence à 2-3 % dans les distillats sous vide.

L'hydrogénation des composés oxygénés conduit aux hydrocarbures correspondants et à l'eau. Les résines et les asphaltènes se transforment en composés à masse moléculaire moins élevée.

L'élimination par hydroraffinage des dérivés oxygénés se déroule dans les mêmes conditions que celle des composés sulfurés. Ainsi que pour l'azote, la présence de catalyseurs habituels d'hydroraffinage suffit pour débarrasser les distillats de tout leur oxygène.

Les *composés organométalliques* présents dans les fractions pétrolières se décomposent sur les catalyseurs actifs en libérant le métal qui est un poison catalytique. L'hydroraffinage permet d'éliminer la plus grande partie des composés organométalliques (75 à 95 %).

14.3. Procédés d'hydrogénation dans l'industrie

Hydroraffinage

Le principe de l'*hydroraffinage* consiste à améliorer la qualité et la stabilité des combustibles et des lubrifiants par destruction des composés hétéroatomiques et par saturation des hydrocarbures non saturés sous l'action de l'hydrogène en présence de catalyseurs.

On utilise des pressions de 2,5 à 8,0 MPa et des températures de 250 à 450 °C avec une vitesse volumique comprise entre 0,5 et 10 h^{-1} et un recyclage du gaz hydrogéné de l'ordre de 360 à 600 m^3 par mètre cube de matière première, en présence de catalyseurs.

Catalyseurs d'hydroraffinage. La plupart des procédés modernes d'hydroraffinage font appel aux oxydes métalliques (cobalt-nickel-molybdène) portés sur un support poreux (il s'agit, dans la majorité des cas, de l'oxyde d'aluminium). Le catalyseur le plus répandu, du type Al-Co-Mo, renferme 2-4 % (massiques) de CoO et 9-15 % (massiques) de MoO_3 sur de l'oxyde d'aluminium.

La présence de ce catalyseur (Al-Co-Mo) rend très rapides les réactions de rupture des liaisons C—S, C—N et C—O, ainsi que celles de saturation des hydrocarbures non saturés. L'hydrocraquage des liaisons C—C et l'hydrogénation des arènes sont pratiquement absents. Ces catalyseurs résistent très bien à l'action des différents poisons. Un dépôt métallique assez important (Fe, Cu, Ni, Cr, V, As, Pb) a peu d'influence sur l'activité du catalyseur, mais empêche sa régénération.

Le catalyseur du type Al-Ni-Mo assure l'élimination la plus complète des composés azotés et sulfurés à grande masse moléculaire. De plus, ce catalyseur n'est pas cher: son coût est inférieur d'environ 25 % à celui de son analogue du type Al-Co-Mo. L'emploi de ce catalyseur est préconisé dans l'épuration de la matière première lourde hautement aromatique provenant du craquage catalytique.

Au cours du fonctionnement les oxydes de cobalt, de nickel et de molybdène passent, complètement ou en partie, à l'état de sulfures. L'activité du catalyseur s'en trouve améliorée. Parfois, on procède à une « sulfuration » préalable du catalyseur par traitement au sulfure d'hydrogène ou aux composés sulfurés et l'hydrogène.

Les catalyseurs du type Al-Ni-W complètent le groupe des catalyseurs d'hydroraffinage. Produits en faibles quantités, ils ont des destinations spéciales, telles que l'hydrogénation poussée des dérivés azotés et des aromatiques dans le raffinage hydrogénant des paraf-

fines, l'hydrogénation des huiles, etc. Ces catalyseurs, de même que ceux du type Al-Co-Mo, nécessitent une sulfuration préalable.

Sont en cours d'étude les catalyseurs d'hydroraffinage aux zéolites qui se distinguent par une activité élevée et une grande durée de vie.

Macrocinétique de l'hydroraffinage. Nous l'avons déjà fait remarquer: il n'existe aucune restriction thermodynamique pour l'élimination des composés hétéroorganiques dans l'intervalle de températures de 27 à 527 °C. La profondeur de l'épuration est donc déterminée par les facteurs cinétiques. La vitesse de réaction augmente avec la température, mais la part des réactions d'hydrocraquage augmente également. Normalement, on choisit une température entre 250 et 420 °C.

La vitesse d'une réaction en phase gazeuse (hydroraffinage des coupes légères) croît parallèlement à la pression partielle d'hydrogène jusque vers 2 à 3 MPa, après quoi elle reste presque constante. Dans le procédé en phase liquide (épuration des fractions haut-bouillantes), l'accroissement de la pression d'hydrogène jusqu'à des valeurs très élevées garde son effet sur la vitesse de réaction, en accélérant le transport de l'hydrogène vers la surface du catalyseur à travers une pellicule de liquide. Normalement, c'est le coût des appareils qui limite la valeur de la pression utilisée, qui est usuellement de 7-8 MPa.

L'étude de la cinétique de l'hydroraffinage des matières premières réellement utilisées par l'industrie présente de grandes difficultés. Ainsi, les vitesses de transformation des différentes classes de dérivés hétéroatomiques (sulfurés, azotés et autres) peuvent différer d'un ordre de grandeur, parfois plus. L'activité du catalyseur peut varier au cours du processus.

L'interaction des composés organiques sulfurés avec l'hydrogène se déroule selon le premier ordre. Pourtant, une meilleure approximation des données expérimentales est fournie, pour l'hydroraffinage des coupes pétrolières, par un ordre deux apparent. Cette variation de l'ordre de la réaction s'explique, probablement, par la diminution progressive de la constante de vitesse de la réaction au fur et à mesure que les composés les plus réactifs sont hydrogénés. A haute température, lorsque la vitesse de la réaction chimique monte brusquement, la vitesse de la transformation globale est déterminée par la diffusion de la matière première dans les pores du catalyseur. Dans ce cas, l'ordre de la réaction diminue en s'approchant de l'ordre un. Pour empêcher qu'une diffusion trop lente inhibe la réaction, il est conseillé de n'utiliser, dans l'épuration des matières premières lourdes, que les catalyseurs ayant des pores plus grands que 10 nm.

Dans l'intervalle de températures entre 340 et 425 °C, l'énergie d'activation apparente de la désulfuration des distillats varie de 54 à 113 kJ/kg. Pour les résidus pétroliers, elle est d'environ 58 kJ/kg.

On peut supposer que dans cet intervalle de températures la réaction a toujours lieu dans le domaine de l'interdiffusion.

La vitesse volumique d'alimentation en matière première dépend de la concentration et de la nature des composés hétéroatomiques de la matière première, du procédé dont cette matière première provient (primaire, secondaire), ainsi que de la profondeur d'épuration exigée. Habituellement, ses variations sont très importantes: entre 0,5 et 10 h^{-1}. Cette vitesse est moins élevée dans le cas de l'épuration de produits riches en thiophènes que dans celui de produits dont le soufre a la forme de mercaptans et de sulfures.

Une vitesse volumique réduite est également requise lors de la transformation d'une matière première lourde ou d'origine secondaire du fait de sa teneur élevée en arènes non saturés et polycycliques, ainsi qu'en composés hétéroatomiques macromoléculaires difficiles à éliminer.

Consommation d'hydrogène. Effet thermique de l'hydroraffinage. Un facteur très important qui détermine le coût de l'hydroraffinage est la consommation d'hydrogène. L'hydrogène est consommé aussi bien dans les réactions avec les composés hétéroatomiques que dans celles de saturation des alcènes et d'hydrogénation des arènes polycycliques.

Les données ci-après sont relatives à la consommation d'hydrogène (% massiques) dans le procédé d'hydroraffinage (par rapport à la matière première):

Essence directe de distillation (matière première du reformage catalytique)	0,1
Essence de pyrolyse (épuration sélective)	0,3
Essence d'origine secondaire	1,1-1,3
Diesel-oil direct de distillation	0,5-1,0
Huiles (hydrogénation)	1,65-2,0
Fuel (élimination de 75 % du soufre)	1,0
Goudron (élimination de 70 % du soufre)	1,0

L'hydroraffinage des produits pétroliers de première distillation qui ne renferment pas de composés non saturés ne dégage pas beaucoup de chaleur (50 à 84 kJ/kg de matière première), ne nécessitant pas de mesures particulières pour régler la température dans la zone réactionnelle.

Lorsque l'hydroraffinage est appliqué à une matière première d'origine secondaire, riche en hydrocarbures non saturés, la chaleur dégagée est tellement importante que l'on est obligé de sectionner le réacteur.

Hydroraffinage des fractions essence. Les fractions essence destinées au réformage catalytique sont hydroraffinées afin de les débarrasser des composés sulfurés et azotés, des résines, des hydrocarbures non saturés et des organométalliques qui empoisonnent le ca-

talyseur au platine du reformage. En règle générale, l'unité d'hydroraffinage fait partie de l'installation de reformage catalytique.

On soumet à l'hydroraffinage les essences directes de distillation, de craquage catalytique, de craquage thermique et de cokéfaction. Le procédé est réalisé en présence d'un catalyseur à l'aluminium-cobalt-molybdène à 380-420 °C, sous une pression de 2,5-5 MPa, la vitesse volumique d'alimentation en matières premières étant comprise entre 1,0 et 5,0 h^{-1} et le recyclage du gaz hydrogéné entre 100 et 600 m^3/m^3 de matière première. Le gaz hydrogéné utilisé provient, ordinairement, du reformage catalytique. Sa concentration en hydrogène peut varier entre 60 et 90 % (volumiques).

Dans ces conditions, le raffinage des essences directes contenant jusqu'à 0,5 % (massiques) de soufre fournit un produit dont la teneur en soufre ne dépasse pas 0,002 % (massiques) et celle en azote 0,0001 % (massiques). Les résines et les organométalliques sont éliminés presque complètement.

Les essences de craquage thermique et celles de cokéfaction renferment jusqu'à 40 % de composés non saturés, plus de 1 % de soufre et 0,01 à 0,001 % d'azote. L'hydroraffinage de ces produits s'avère plus difficile. Le produit de l'hydroraffinage ne contient que 0,5 à 1,5 % de composés non saturés et quelque 0,01 % de soufre. Si l'on veut utiliser une telle essence en tant que matière première du reformage, une élimination supplémentaire des composés sulfurés s'impose.

On utilise la monoéthanolamine pour débarrasser du soufre le gaz hydrogéné de circulation.

Hydroraffinage des fractions lampant-gas-oil et des huiles de graissage. L'hydroraffinage occupe une place importante dans la fabrication de carburéacteurs, de diesel-oils et de fuel-oils à faible teneur en soufre, ainsi que dans celle de la matière première du craquage catalytique obtenue à partir de distillats riches en soufre. Le plus souvent, on utilise un catalyseur à l'aluminium-cobalt-molybdène ou à l'aluminium-nickel-molybdène. La température opératoire qui est fonction de la nature de la matière première et de la destination des produits, peut varier entre 380 et 420 °C. La vitesse d'alimentation est égale à 2-5 h^{-1}; la consommation de gaz de circulation, à 300-600 m^3/m^3 de matière première. Parallèlement à l'élimination des hétéroatomiques, il y a hydrogénation des arènes polycycliques.

Dans l'hydroraffinage, le rendement en produits liquides atteint 97-98 % (massiques). On obtient, à côté du combustible désiré, 1-2 % (massiques) d'essence à bas indice d'octane qu'on ajoute à la matière première du reformage catalytique, 1,5-3 % d'hydrogène sulfuré (matière première de la production de soufre et d'acide sulfurique) et 0,5-1,0 % d'hydrocarbures gazeux en $C_1—C_4$.

L'hydroraffinage des huiles lubrifiantes permet d'améliorer leur

couleur, leur résistance à l'oxydation et leur indice de viscosité. La qualité des huiles d'hydroraffinage est supérieure à celle des huiles épurées par contact.

Hydroraffinage des résidus pétroliers. Normalement, on soumet à l'hydroraffinage les résidus de première distillation, fuels-oils, utilisés en tant que combustibles pour chaudière.

Les fractions résiduelles sont ordinairement riches en composés hétéroatomiques et organométalliques à point d'ébullition élevé, ainsi qu'en résines et asphaltènes. Le fuel renferme presque deux fois plus de soufre que le pétrole de départ.

L'hydroraffinage des fractions pétrolières résiduelles présente des difficultés considérables. Cela est dû, premièrement, au fait que le soufre des fractions haut-bouillantes s'y trouve sous forme de structures stables (thiophène, benzo et dibenzothiophène). Deuxièmement, la haute viscosité des produits résiduels freine la diffusion de l'hydrogène vers la surface du catalyseur. Enfin, vu les teneurs élevées de la matière première en arènes condensés, résines, asphaltènes et organométalliques, le catalyseur est vite recouvert de coke en se désactivant.

Il existe à l'heure actuelle deux procédés d'épuration des résidus: indirect et direct. Dans l'hydroraffinage indirect, on soumet le fuel à une distillation sous vide pour en tirer environ 60 % de produit qui est hydroraffiné et mélangé au résidu non épuré. Cette opération baisse la teneur en soufre de 40-45 %, les teneurs en cendres et en vanadium demeurant pratiquement inchangées.

La désulfuration directe des résidus n'est possible, à l'état actuel des choses, que si la matière première a été prétraitée. Parfois, pour éviter une désactivation trop rapide du catalyseur, on installe un réacteur préliminaire fonctionnant avec un catalyseur peu cher ou usé. Ce réacteur est muni d'un dispositif permettant un remplacement rapide et fréquent du catalyseur. Un tel fuel hydroraffiné est sensiblement plus cher, car le procédé consomme beaucoup de catalyseur.

On étudie des procédés d'hydroraffinage des résidus qui prévoient, comme étape préliminaire, un désasphaltage, un visbreaking ou une cokéfaction.

Le problème principal auquel on se heurte en mettant au point les procédés de purification des résidus pétroliers est la création de catalyseurs spéciaux qui auraient une bonne stabilité, même s'ils sont encrassés de coke et de métaux. Une des solutions universellement adoptées de ce problème est la création de catalyseurs macroporeux.

On peut perfectionner l'hydroraffinage en augmentant la vitesse du processus et en utilisant des matières premières toujours plus lourdes, y compris les pétroles bruts et les résidus pétroliers, ainsi qu'en mettant au point des méthodes plus efficaces de régénération

des catalyseurs excluant la pollution de l'environnement. Il faut poursuivre l'étude des principes chimiques du procédé et synthétiser de nouveaux catalyseurs efficaces stables à l'empoisonnement et possédant une bonne résistance mécanique.

Hydrocraquage

On donne le nom d'*hydrocraquage* au procédé catalytique de transformation destructive de la matière première pétrolière sous pression d'hydrogène. Le procédé est destiné à fournir des quantités supplémentaires de produits blancs par décomposition de la matière de départ et hydrogénation des produits qui en résultent.

Ordinairement, on soumet à l'hydrocraquage les distillats lourds qui bouillent entre 350 et 500 °C, ainsi que les résidus semi-fuel, fuel, goudron.

L'hydrocraquage des distillats se fait sous une pression de 7 à 20 MPa, à 300-425 °C, avec une vitesse volumique d'alimentation en matière première de l'ordre de 0,3 à 1 h^{-1}. Lorsqu'il s'agit d'hydrocraquer des résidus, les pressions atteignent 17,5-30,0 MPa et la limite inférieure de la température est égale à 375 °C

Catalyseurs d'hydrocraquage. Tout catalyseur d'hydrocraquage est préparé à partir soit d'un catalyseur de craquage, soit d'un catalyseur d'hydroraffinage additionnés de produits qui complètent leur fonction unilatérale.

On utilise comme *composant craquant* et *isomérisant* des substances à centres acides: oxyde d'aluminium, silicoaluminates, silicates de magnésium, zéolites. Pour rendre ce composant plus actif, on soumet le catalyseur à un traitement aux halogènes (fluor ou chlore).

Le *composant hydrogénant* est généralement un métal du groupe VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd), ainsi que les oxydes ou les sulfures de certains métaux du groupe VI. On rend le composant hydrogénant plus actif en transformant les oxydes en sulfures et en utilisant des promoteurs métalliques (surtout des métaux des terres rares).

Le *composant acide* sert habituellement de support au composant hydrogénant finement divisé. Certains sulfures et oxydes métalliques manifestent des propriétés acides sans qu'il soit besoin d'employer un support. Tel est le cas du disulfure de vanadium qui catalyse le craquage, l'isomérisation et la saturation des liaisons multiples.

L'hydrocraquage donne les meilleurs résultats lorsque le catalyseur utilisé possède une activité acide élevée et une activité hydrogénante modérée.

La plupart des catalyseurs à base de métaux du groupe VIII sont facilement empoisonnés, notamment par les éléments du groupe V (N, P, As, Sb, Bi) et certains éléments du groupe VI (O, S, Se, Te). Le problème des catalyseurs résistants à l'empoisonnement est encore à résoudre. Pour l'instant, les matières premières riches en

composés hétéroatomiques et organométalliques sont ordinairement hydrocraquées en deux étapes.

La première étape comporte essentiellement l'hydroraffinage et un hydrocraquage peu poussé des arènes polycycliques. Les catalyseurs de cette étape ainsi que ceux de l'hydrocraquage à étage unique sont identiques aux catalyseurs d'hydroraffinage. Ils sont constitués par des oxydes ou des sulfures de nickel, cobalt, molybdène et tungstène portés sur de l'oxyde d'aluminium actif, du silicoaluminate ou une zéolite.

La seconde étape consiste à transformer la matière première prétraitée (qui renferme moins de 10^{-2} % de soufre et moins de 10^{-4} % d'azote) sur des catalyseurs à base de métaux précieux : palladium ou platine sur une zéolite du type Y.

Macrocinétique de l'hydrocraquage. Si l'on veut créer des procédés rentables et choisir pour ces procédés des réacteurs appropriés, il faut disposer de données détaillées sur la macrocinétique du processus, la consommation d'hydrogène et les effets thermiques des réactions.

Dans les conditions opératoires, la matière première est transformée suivant plusieurs directions différentes. Les premiers à être hydrogénolysés sont les composés non hydrocarbonés, les hétéroatomes étant ainsi éliminés de la matière première sous forme de H_2O, NH_3 et H_2S. Il y a en même temps hydrogénation des hydrocarbures non saturés. L'hydrogénation des alcènes est plus ou moins complète suivant leur masse moléculaire, le régime opératoire et le catalyseur utilisé. La vitesse d'hydrogénation diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la molécule de composé non saturé. L'octylène est hydrogéné deux fois plus lentement que l'éthylène.

Les arènes sont beaucoup plus difficiles à hydrogéner que les alcènes. Dans les conditions opératoires, on assiste au détachement de chaînes latérales et à l'hydrogénation des arènes polycycliques avec formation d'arènes plus simples, ainsi que de cycloalcanes et d'alcanes ramifiés. Aucune condensation des cycles aromatiques et aucune carbonisation ne sont observées. Les cycloalcanes polycycliques s'hydrogènent en monocycles substitués. Les alcanes se dédoublent et s'isomérisent.

Le procédé catalytique industriel présente donc une multitude de réactions diverses, parallèles ou consécutives. Les résultats de l'hydrocraquage dépendent dans une mesure considérable des propriétés du catalyseur utilisé, dont l'effet accélérateur varie suivant les types de réactions.

L'interdépendance des réactions individuelles complique encore plus l'étude de la cinétique de l'hydrocraquage. On peut considérer ces réactions comme indépendantes pour simplifier l'analyse, mais même dans cette hypothèse il n'est pas facile de donner une descrip-

tion analytique du processus entier. Il est pourtant possible de tirer certaines conclusions de l'étude des directions principales et des résultats définitifs de l'hydrocraquage.

La coupure et l'isomérisation sont des réactions types d'ordre un. L'hydrogénation et l'hydrogénation destructive sont des réactions d'ordre deux. Cependant, le système présentant un grand excès d'hydrogène. on décrit également ces dernières avec des équations du premier ordre. Ainsi donc, l'hydrocraquage dans son entier est un processus pseudo-moléculaire qui peut satisfaire aux équations cinétiques des réactions du premier ordre.

L'énergie d'activation apparente de l'hydrocraquage du gas-oil sous vide. des résidus de craquage et du fuel varie entre 125 et 210 kJ/mol pour les températures allant de 380 à 460 °C.

L'effet thermique de l'hydrocraquage est fonction de l'importance respective des réactions d'hydrogénation et des réactions de décomposition. D'habitude, l'effet thermique positif de l'hydrogénation couvre l'effet négatif de la décomposition. L'effet thermique global de l'hydrocraquage peut varier entre —208 et 834 kJ/kg de matière première.

La température opératoire optimale est de l'ordre de 300 à 425 °C. A une température plus basse, les réactions deviennent trop lentes. D'autre part, les facteurs thermodynamiques de la réaction d'hydrogénation et une carbonisation trop rapide ne permettent pas de maintenir une température de marche plus élevée. En outre, à température élevée, on observe une accélération importante des réactions de décomposition, dont l'énergie d'activation est la plus grande, ce qui a pour résultat un rendement plus important en fractions légères et gaz.

La température opératoire minimale étant préférable, on se contente, dans l'hydrocraquage, d'une faible vitesse volumique d'alimentation en matière première: 0,3 à 0,7 h^{-1}.

Le gaz hydrogéné est envoyé dans le système à raison de 500 à 2000 m^3/m^3 de matière première. La consommation d'hydrogène et le rapport hydrogène: matière première sont d'autant plus élevés que les produits tirés d'une matière première donnée sont moins lourds.

La transformation des gas-oils légers à 400-425 °C nécessite une pression minimale d'environ 7 MPa. Des pressions plus élevées sont requises pour les gas-oils lourds et, à plus forte raison, pour les résidus afin d'éviter la réaction inverse de déshydrogénation des noyaux cyclaniques des systèmes polycycliques.

Industriellement, les gas-oils légers de distillation atmosphérique sont transformés sous ~7 MPa ; les gas-oils sous vide et ceux de craquage catalytique, plus lourds, sous 10 à 15 MPa. Les résidus pétroliers sont hydrocraqués sous une pression d'environ 20 MPa.

La réaction consomme plus ou moins d'hydrogène suivant la destination du procédé, le catalyseur utilisé, le régime opératoire et

autres facteurs. Certaines données relatives à la consommation d'hydrogène (en % massiques) dans les différents procédés d'hydrocraquage sont présentées ci-après (par rapport à la matière première):

Hydrocraquage à étage unique des distillats	
sous vide sans recyclage	0,9-1,2
avec recyclage	1,5-1,8
Hydrocraquage à deux étages des distillats	
sous vide	2,4-4,1
Hydrocraquage et hydrodésalcoylation des gas-	
oils légers de craquage catalytique	4,6-5,7

Produits d'hydrocraquage. Les produits d'hydrocraquage ont beaucoup de commun avec les produits issus du craquage catalytique. On y trouve peu de méthane et d'éthane; la fraction C_4 est riche en isobutane, les produits liquides renferment beaucoup d'hydrocarbures ramifiés.

A la différence du craquage catalytique, les produits de l'hydrocraquage ont un caractère saturé. La fraction C_3-C_4 est représentée par du propane et de l'isobutane. L'essence est pratiquement dépourvue d'alcènes. De plus, les gas-oils d'hydrocraquage sont moins aromatisés que les gas-oils de craquage catalytique. Lors de l'hydrogénolyse, les fractions pétrolières sont débarrassées de leur soufre et des autres hétéroatomes. On peut donc dire que l'hydrocraquage associe le craquage catalytique à l'hydrogénation et à l'hydroraffinage.

La présence de l'hydrocraquage dans les schémas du traitement du pétrole confère une certaine souplesse à l'exploitation des raffineries: il devient possible, en faisant varier le régime opératoire et les conditions de la rectification des produits, d'obtenir sur une même installation soit de l'essence, soit du carburéacteur, soit du diesel-oil.

Le *Tableau 14.1* donne à titre d'exemple quelques options pour l'hydrocraquage à deux étages d'un distillat lourd (fraction 350-500 °C du gas-oil de première distillation). On passe d'une option à une autre en faisant varier la température à l'intérieur des réacteurs ainsi que le régime et la direction des courants dans l'unité de distillation des produits d'hydrocraquage.

L'option essence donne la possibilité d'obtenir 51 % d'essence par rapport à la matière première, l'essence légère (C_5-C_6) ayant dans ce cas un indice d'octane de 82 et la fraction C_7-C_{10} un indice de 66 (méthode Motor) avec une teneur en soufre de 0,01 %. Il est possible d'améliorer l'indice d'octane de la fraction C_7-C_{10} en la soumettant au reformage. L'huile diesel obtenue dans cette option (fraction 180-350 °C) présente un rendement de 25,4 % par rapport à la matière première, un indice de cétane de 50-55, une teneur en soufre de 0,01 % et un point de congélation inférieur à —10 °C. Cette fraction est tout à fait conforme à la norme relative au diesel-oil d'été.

Tableau 14.1

Produits de l'hydrocraquage du distillat sous vide d'un pétrole sulfureux

Conditions opératoires : pression : 15 MPa ; vitesse volumique dans chaque étage : 1 h^{-1} ; multiplicité de circulation du gaz hydrogéné : 1000-1700 m^3/m^3 de matière première ; température du premier étage : 420 °C, catalyseur : Al-Co-Mo ; température du deuxième étage : 320-425 °C, catalyseur : Ni ou Pt sur silicoaluminate

Résultats	Produit voulu (option)			
	essence	carbu-réacteur	diesel-oil	essence + + diesel-oil
Consommation d'hydrogène à 100%	4,10	3,82	2,40	3,63
Rendement par rapport à la matière première, en %				
gaz sec (+pertes)	6,50	7,62	5,70	6,83
sulfure d'hydrogène	2,30	2,30	2,30	2,30
fraction C_3-C_4 (gaz liquéfié)	10,60	10,20	4,30	8,40
fractions essences				
C_5-C_8		23,20		
C_5-C_6 (essence légère)	17,62		2,60	9,20
C_7-C_{10}	33,40		12,80	20,40
lampant 120-240 °C		41,50		
diesel 180-350 °C	25,40		66,90	47,00
240-350 °C		10,00		
gas-oil 350-450 °C	8,30	10,00	7,90	9,50

L'option carburéacteur fournit jusqu'à 41,5 % de fraction 120-240 °C qui répond aux spécifications de la norme portant sur les carburéacteurs. Enfin, les deux autres options qui donnent la préférence à l'huile diesel, en fournissent respectivement 47 et 67 % (indice de cétane = 50).

Dans les quatre cas, on obtient, en plus des produits mentionnés, du sulfure d'hydrogène, du gaz sec et du gaz liquéfié. La fraction C_3-C_4 de l'option essence renferme jusqu'à 30 % d'isobutane.

Une utilisation prometteuse de l'hydrocraquage est la transformation des fractions huiles lubrifiantes. Une hydrogénation poussée des huiles permet d'améliorer leur indice de viscosité (85-110 au lieu de 36), de diminuer leur teneur en soufre (0,04-0,1 % au lieu de 2 %) et, d'un ordre de grandeur environ, leur aptitude à la carbonisation. Le procédé est conduit en deux étapes. D'abord, on procède à l'hydroraffinage et l'hydrogénation des composés polycycliques (à quelque 400 °C en présence de catalyseurs résistant au soufre et à l'azote). Ensuite, à 320-350 °C, on effectue l'épuration définitive et l'hydroisomérisation. On utilise comme matière première les distillats sous vide et les produits de désasphaltage. Une hydrogénation poussée avec décomposition des arènes et des cycloalcanes polycycliques est requise si l'on veut obtenir des huiles à haut indice. Les pressions utilisées sont donc de l'ordre de 10,0 à 30,0 MPa.

Bien que l'hydrocraquage soit un procédé relativement cher (dépenses d'installation élevées, les appareils fonctionnant sous haute pression ; consommation d'une quantité considérable d'hydrogène), il s'est vite généralisé dans l'industrie et concurrence même le craquage catalytique.

Ses avantages principaux par rapport aux autres procédés de transformation des fractions pétrolières sont les suivants.

1° Souplesse du procédé ou, autrement dit, possibilité de fabriquer, à partir d'une même matière première, tel ou tel produit voulu. De plus, l'hydrocraquage permet d'utiliser des matières premières très diverses : des essences lourdes aux résidus pétroliers.

2° Rendement élevé en produits blancs. Ainsi, à l'aide de ce procédé, on peut obtenir jusqu'à 15 % de carburéacteur par rapport au pétrole de départ au lieu de 2-3 % ou 100 % de diesel-oil hiver au lieu de 10-15 %.

3° Bonne qualité des produits.

Hydrodésalcoylation des arènes alcoylés

C'est le benzène qui présente la plus grande importance industrielle parmi tous les arènes. On le fabrique aujourd'hui à l'aide de cinq procédés principaux : reformage, isolement à partir d'une huile légère provenant de la cokéfaction de la houille, pyrolyse, désalcoylation et hydrodésalcoylation, déshydrocyclisation de l'hexane (en cours d'étude).

L'hydrodésalcoylation consiste à transformer les arènes alcoylés en arènes sans chaînes latérales et alcanes. Le plus souvent, ce procédé sert à obtenir le benzène à partir du toluène et le naphtalène à partir des méthyl et diméthylnaphtalènes par les réactions

$$C_6H_5CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + CH_4 + 48\ \text{kJ/mol}$$

$$C_{10}H_7CH_3 + H_2 \longrightarrow C_{10}H_8 + CH_4$$

Si c'est une fraction pétrolière qui est hydrodésalcoylée, il y a parallèlement décomposition des composés azotés et sulfurés.

Les principales réactions parasites sont la condensation des cycles aromatiques et l'hydrogénation poussée des arènes. La réaction de condensation diminue le rendement en produit principal et provoque un dépôt de coke sur le catalyseur. Les réactions d'hydrogénation, outre qu'elles consomment les arènes et l'hydrogène, dégagent tant de chaleur que le processus devient parfois impossible à

contrôler :

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12} + 219\ \text{kJ/mol}$$

$$C_6H_{12} + 6H_2 \rightarrow 6CH_4 + 358\ \text{kJ/mol}$$

$$C_6H_{14} + 5H_2 \rightarrow 6CH_4 + 313\ \text{kJ/mol}$$

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 - 85\ \text{kJ/mol}$$

Pour éviter l'hydrogénation, on conduit la réaction dans le domaine de températures élevées (supérieures à 540 °C), où les arènes sont plus stables thermodynamiquement que les hydrocarbures des autres classes.

La suppression des réactions favorisant la carbonisation nécessite une haute pression partielle d'hydrogène, mais dans ce cas, la probabilité thermodynamique de l'hydrogénation des cycles aromatiques devient plus élevée. Compte tenu de tous ces facteurs, la limite supérieure de la pression ne dépasse pas ordinairement 7-8 MPa.

L'hydrodésalcoylation industrielle se fait soit par le procédé thermique, soit par le procédé catalytique.

L'hydrodésalcoylation thermique se déroule à ≈700 °C et sous 3 à 10 MPa. Le toluène se transforme en benzène suivant une réaction du premier ordre avec une énergie d'activation de 209-230 kJ/mol. Le taux de conversion atteint 98 %. Le mécanisme est radicalaire en chaîne :

$$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + H\bullet$$

$$C_6H_5CH_3 + H\bullet \rightarrow \dot{C}_6H_5 + CH_4$$

$$\dot{C}_6H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H\bullet$$

$$\dot{C}_6H_5 + H\bullet \rightarrow C_6H_6$$

L'hydrodéméthylation du toluène dégage environ 543 kJ/kg de matière première. On introduit dans la zone réactionnelle 10 à 15 % de vapeur d'eau afin d'éviter la formation de composés macromoléculaires.

L'hydrodésalcoylation catalytique du toluène et des méthylnaphtalènes est au fond un cas particulier de l'hydrocraquage. Le procédé catalytique est opéré à une température moins haute que le thermique, ordinairement à 550-650 °C, sous 4 à 8 MPa, avec une vitesse volumique de 0,5 à 1 h^{-1} et un rapport molaire hydrogène : matière première compris entre 5:1 et 10:1.

Les réactions d'hydrodésalcoylation sont particulièrement complètes et sélectives (plus de 95 %) en présence de catalyseurs oxydes renfermant molybdène, cobalt, chrome sur de l'oxyde d'aluminium.

On additionne le catalyseur de combinaisons de métaux alcalins ou d'eau afin d'éviter la carbonisation qui a lieu, de préférence, sur les centres actifs acides. L'eau se caractérise par une bonne aptitude à la chimisorption sur les oxydes du type Al_2O_3 et, probablement, elle déplace les composés macromoléculaires de la surface du catalyseur en prévenant ainsi la carbonisation. Il se peut également que la vapeur d'eau réagit sur le carbone des dépôts charbonneux avec formation d'oxyde et de dioxyde de carbone.

En utilisant un catalyseur à zéolite HNaX additionné de composés du molybdène et du cobalt, il devient possible de réaliser l'hydrodésalcoylation à ≈500 °C et sous 3,0 MPa.

La *désalcoylation à la vapeur d'eau* du toluène et des autres arènes est possible à une température plus basse (≈375 °C) sous pression atmosphérique, en présence d'un catalyseur au nickel ou au nickel-chrome. Le benzène est alors obtenu suivant les équations

$$C_6H_5CH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons C_6H_6 + CO_2 + 3H_2$$
$$C_6H_5CH_3 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_6 + CO + 2H_2$$

La particularité de ce procédé consiste en ce que l'hydrogène qui participe à la désalcoylation n'est pas amené de l'extérieur, mais dégagé. Cela présente un intérêt incontestable pour le praticien. Les réactions parasites observées dans ce cas sont les suivantes:

$$C_6H_5CH_3 + 14H_2O \rightleftharpoons 7CO_2 + 18H_2$$
$$C_6H_5CH_3 + 10H_2O \rightleftharpoons 7CH_4 + 5O_2$$
$$C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons 7C + 4H_2$$

La température opératoire optimale est égale à 350-400 °C, avec une pression allant jusqu'à 3 MPa et un rapport molaire eau: toluène de 3 ou 4. Le rendement en benzène atteint 40 à 50 % (molaires) par rapport au toluène envoyé dans le réacteur et jusqu'à 90 % par rapport au toluène transformé.

Le toluène tiré des produits de reformage catalytique constitue la matière première optimale pour la préparation du benzène par hydrodésalcoylation. Les produits liquides de la pyrolyse de la matière première pétrolière sont prometteurs à ce point de vue.

Le naphtalène peut être obtenu à partir des fractions hautement aromatisées des distillats de reformage catalytique, craquage, pyrolyse ou tiré d'autres produits renfermant surtout des arènes bicycliques.

Références

Курганов В. М., Васейко А. И., Финелонов В. П. Гидроочистка нефтепродуктов на алюмоникельмолибденовом катализаторе (Raffinage hydrogénant des produits pétroliers sur un catalyseur à l'aluminium-nickel-molybdène). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975.

Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза (Chimie et technologie de la synthèse pétrochimique et organique de base). М., Химия, 1971.

Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти (Bases théoriques des procédés chimiques de transformation de pétrole). М., Химия, 1976.

Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке (Procédés d'hydrogénation dans la transformation de pétrole). М., Химия, 1971.

Справочник нефтехимика (Aide-mémoire de pétrochimiste). 1 и 2. Под ред. *С. К. Огородникова*. Л., Химия, 1978.

Сулимов А. Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья (Fabrication des hydrocarbures aromatiques à partir de pétrole). М., Химия, 1975.

Ярослав Т. Я. Проблема сокращения содержания серы в мазуте (Réduction de la teneur en soufre du fuel). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973.

CHAPITRE 15

ÉPURATION DES PRODUITS PÉTROLIERS

15.1. Destination et méthodes

Les fractions pétrolières issues de la première distillation ou des procédés secondaires de transformation du pétrole ne sont pas encore, dans la plupart des cas, des produits finis commerciaux. Les différentes impuretés qu'elles renferment rendent les fractions essence, lampant, diesel, huiles lubrifiantes impropres à l'usage. Les opérations d'épuration visent donc à débarrasser les produits pétroliers des impuretés indésirables.

Les *buts* et les *méthodes de l'épuration* sont fonction de la nature du produit pétrolier et de ses applications ultérieures. Nous caractériserons ci-après les principaux procédés d'épuration des fractions pétrolières issues de la distillation directe ou des procédés secondaires de transformation.

1° Les distillats de première distillation de certains pétroles renferment, en quantités assez considérables, des acides naphténiques, des phénols et autres composés oxygénés qui produisent un effet corrosif nuisible lors de l'emploi de ces produits. Ces composés sont éliminés par raffinage alcalin.

2° Les composés sulfurés sont présents dans toutes les fractions provenant de la transformation des pétroles sulfureux. Ces substances sont hautement corrosives. L'effet nuisible des composés sulfurés a été caractérisé dans le *Chapitre 10*. Il est nécessaire de débarrasser les produits pétroliers des combinaisons sulfurés afin d'éviter la pollution de l'environnement et de diminuer la corrosion des équipements. L'épuration des gaz qui renferment surtout du sulfure d'hydrogène et des mercaptans inférieurs se fait à l'aide d'alcalis, divers absorbants, sels et adsorbants. Les fractions liquides sont débarrassées du sulfure d'hydrogène et des mercaptans par traitement alcalin et par démercaptanisation oxydative (« adoucissement »). Les composés sulfurés plus complexes — thiophènes, sulfures, disulfures, mercaptans supérieurs — sont éliminés par hydrogénation (v. *Chapitre 14*).

3° Une moindre teneur en alcanes correspondant à une température de congélation plus basse, on soumet les distillats moyens (lam-

pant, diesel-oil) et les huiles lubrifiantes tirés des bruts paraffineux à un traitement appelé à les débarrasser des paraffines (alcanes). Le déparaffinage se fait à l'aide de différents solvants sélectifs (acétone, méthyléthylcétone, dichloréthane, anhydride sulfureux liquide, propane liquéfié), carbamide cristallin en solution aqueuse ou alcoolique, adsorbants (tamis moléculaires).

4° Dans la fabrication d'essences spéciales, de paraffines liquides servant de matière première pour l'industrie biochimique, de lampants et d'huiles spéciales, on est obligé d'éliminer les aromatiques (arènes) par un traitement à l'acide sulfurique concentré, l'oléum ou l'anhydride sulfurique.

5° Les essences de craquage sont à débarrasser non seulement de leurs composés sulfurés, mais aussi des alcadiènes et des composés cycliques non saturés qui se polymérisent facilement en résines. L'élimination des composés non saturés se fait au moyen de l'acide sulfurique, de divers catalyseurs et adsorbants.

6° En préparant des huiles lubrifiantes de qualité à partir de fractions pétrolières, on utilise tout un ensemble de procédés d'épuration. Les fractions de départ sont successivement débarrassées des asphaltènes et résines, des hydrocarbures polycycliques faciles à carboniser, des gommes, des paraffines, des composés sulfurés et non saturés. L'épuration se fait à l'aide de différentes méthodes d'extraction, d'adsorption et d'hydrogénation.

15.2. Méthodes chimiques d'épuration

Raffinage à l'acide sulfurique

A l'époque où l'industrie du pétrole n'en était qu'à ses débuts, on utilisa largement l'*épuration à l'acide sulfurique* qui permet de débarrasser les fractions pétrolières de leurs résines et asphaltènes, ainsi que de certains composés sulfurés, d'améliorer la stabilité, la couleur et l'odeur des produits pétroliers. Pourtant, l'emploi de l'acide sulfurique s'accompagne de grandes pertes de produits qui se polymérisent ou se dissolvent dans l'acide. Il y a de plus formation de résidus difficiles à utiliser: goudrons acides. Voilà pourquoi des méthodes d'épuration « sans déchets » (extraction, adsorption, hydrogénation) sont venues remplacer l'épuration à l'acide sulfurique, bien que cette dernière, grâce à son caractère universel, garde une certaine importance jusqu'à nos jours.

Réactions de l'acide sulfurique avec les hydrocarbures. A température normale, les alcanes et les cycloalcanes n'entrent pas en réaction avec l'acide sulfurique. L'acide sulfurique fumant absorbe de faibles quantités d'alcanes dans les conditions d'un contact prolongé avec une agitation soigneuse. Dans ce cas, la quantité d'hydrocarbures absorbés augmente proportionnellement à la concentration de

l'acide, au temps de contact, à la température ainsi qu'au degré de ramification de l'hydrocarbure en question.

Les arènes n'entrent pas en réaction avec un acide sulfurique relativement peu concentré dans les conditions normales. L'acide sulfurique concentré pris en excès ainsi que l'oléum interagissent avec les arènes. Cette réaction donne des sulfacides et des sulfones solubles dans l'acide sulfurique:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5SO_2OH + H_2O$$

$$C_6H_5SO_2OH + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5SO_2C_6H_5 + H_2O$$

Si, lors de l'épuration, l'élimination des arènes n'est pas requise, le régime opératoire est choisi de façon à exclure l'interaction de l'acide sulfurique et des hydrocarbures de cette série.

Les réactions de l'acide sulfurique avec les alcènes sont celles d'addition. Cet acide agit le plus aisément sur les alcènes à carbone tertiaire: ainsi, l'isobutène se dissout dans l'acide sulfurique à 63 % à la température normale. Les alcènes secondaires entrent en réaction avec un acide sulfurique plus concentré: le propylène réagit sur l'acide sulfurique à 65-70 %, à température et pression élevées, alors qu'on utilise H_2SO_4 à 80-90 % pour absorber les butènes et les amylènes de structure normale. L'éthylène n'entre en réaction qu'avec H_2SO_4 à 94-98 %.

L'interaction de H_2SO_4 avec les alcènes fournit deux types de produits: esters acides (acides alcoylsulfuriques, monoalcoylsulfates) et esters neutres (dialcoylsulfates):

$$RCH_2{=}CH_2 + HOSO_3H \rightarrow RCH_2CH_2OSO_3H$$

$$2RCH_2{=}CH_2 + HOSO_3H \rightarrow RCH_2CH_2OSO_2OCH_2CH_2R$$

Les esters acides se forment à des températures relativement basses. Ils ont un caractère acide, se dissolvent dans l'eau et donnent les sels correspondants, étant neutralisés par un alcali. Par action de l'eau ou d'une solution aqueuse d'alcali, les esters acides peuvent être hydrolysés en donnant les alcools correspondants:

$$RCH_2OSO_3H + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + RCH_2OH$$

Le chauffage des esters acides fournit des esters neutres:

$$2RCH_2OSO_3H \rightarrow H_2SO_4 + RCH_2OSO_2OCH_2R$$

Les esters acides résultant du raffinage à l'acide sulfurique des fractions pétrolières se concentrent dans le goudron acide, ce qui en reste dans le produit épuré est éliminé par un lavage supplémentaire.

Les esters neutres se forment à des températures élevées (plus de 40 °C) et au cours du chauffage des esters acides. Les esters neutres, insolubles dans l'eau, sont par contre parfaitement solubles dans les hydrocarbures et les solvants organiques. L'action de l'eau ou d'une solution alcaline peut provoquer leur hydrolyse, d'abord en alcool

et acide alcoylsulfurique, puis en alcool et acide sulfurique:

$$RCH_2OSO_2OCH_2R + 2H_2O \rightarrow 2RCH_2OH + H_2SO_4$$

L'hydrolyse des esters neutres a lieu à 60-70 °C.

Lors d'un raffinage à l'acide sulfurique, la formation d'esters neutres est un phénomène indésirable. Pour l'éviter, le procédé est conduit à une température peu élevée.

Réactions parasites des hydrocarbures. Parallèlement aux réactions principales, les hydrocarbures participent, en présence d'acide sulfurique, à des réactions parasites qui diminuent l'efficacité de l'épuration: alcoylation des arènes par les alcènes, polymérisation, hydrodéshydropolymérisation (appelée parfois *polymérisation conjuguée*).

La formation d'hydrocarbures aromatiques alcoylés (alcoylation) est le résultat de l'interaction des alcoylsulfates acides avec les composés aromatiques:

$$C_6H_6 + RCH_2OSO_3H \rightarrow C_6H_5CH_2R + H_2SO_4$$

Au cours de la polymérisation, les alcènes se condensent en di, tri et tétramères qui se dissolvent dans le produit épuré en détériorant sa couleur. Les alcadiènes et les cycloalcènes donnent par polymérisation des substances résineuses macromoléculaires qui passent presque totalement dans le goudron acide.

La *réaction d'hydrodéshydropolymérisation* a été découverte et soigneusement étudiée par l'académicien Nametkine. Il a établi que, parallèlement à la polymérisation des hydrocarbures non saturés, l'action de l'acide sulfurique concentré provoquait l'hydrogénation des polymères formés avec une déshydrogénation simultanée d'une molécule voisine d'hydrocarbure non saturé. Cela donne finalement des polymères saturés, ainsi que des polymères fortement insaturés (diéniques). Les produits d'hydrodéshydropolymérisation sont des substances résineuses denses, peu étudiées jusqu'à présent, qui se concentrent dans le goudron acide.

Les réactions des alcènes avec l'acide sulfurique ont, en règle générale, un mécanisme carbocationique (v. *Chapitre 12*).

Réactions des composés sulfurés. Le sulfure d'hydrogène est oxydé en soufre élémentaire et anhydride sulfureux:

$$H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + H_2SO_3 + H_2O$$
$$H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O$$
$$\overline{H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + SO_2 + 2H_2O}$$

Le soufre se dissout dans le produit à épurer et réagit, lors de la redistillation, avec les hydrocarbures, formant de nouveau du sulfure d'hydrogène. Voilà pourquoi, avant de procédér au raffinage à l'acide sulfurique, il est nécessaire de débarrasser le produit à épurer du sulfure d'hydrogène, par un traitement alcalin par exemple.

La réaction des mercaptans avec l'acide sulfurique se déroule en trois étapes. La réaction donne naissance à des disulfures facilement solubles dans l'acide sulfurique et à l'anhydride sulfureux:

$$RSH + H_2SO_4 \rightarrow \begin{matrix} RS \\ OH \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + H_2O$$

$$RCH + \begin{matrix} RS \\ OH \end{matrix}\!\!>\!SO_2 \rightarrow \begin{matrix} RS \\ RS \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix} RS \\ RS \end{matrix}\!\!>\!SO_2 \rightarrow RSSR + SO_2$$

$$\overline{2RSH + H_2SO_4 \rightarrow RSSR + SO_2 + 2H_2O}$$

L'action de l'acide sulfurique concentré sur le thiophène produit des acides thiophène-sulfoniques et une certaine quantité de gaz sulfureux.

Les disulfures, les sulfures, les tétrahydrothiophènes et les sulfones n'entrent pas en réaction avec l'acide sulfurique, mais s'y dissolvent aisément, surtout à basses températures. Pourtant, la solubilité de ces composés dans l'acide sulfurique diminuant parallèlement à l'augmentation de leur masse moléculaire, l'emploi de l'acide sulfurique pour l'élimination des composés sulfurés des fractions à haut point d'ébullition s'avère peu efficace.

Autres réactions de l'acide sulfurique avec les constituants des fractions pétrolières. Les composés azotés qui se trouvent dans le pétrole interagissent avec l'acide sulfurique en formant des sulfates qui passent dans le goudron acide. Les acides naphténiques sont partiellement dissous dans l'acide sulfurique et partiellement sulfonés, leur carboxyle demeurant dans ce cas intact. Les produits de l'interaction acides naphténiques-acide sulfurique inhibent l'effet de l'acide sulfurique sur les autres composés. Une élimination des acides naphténiques du produit destiné au raffinage à l'acide sulfurique s'impose donc.

Conditions opératoires. Le régime opératoire du traitement à l'acide sulfurique dépend de la destination du procédé. Un acide à 93 % est appliqué dans les traitements ayant pour but d'éliminer les gommes des huiles lubrifiantes, d'améliorer la qualité des pétroles lampants, d'éliminer les composés sulfurés. Pour la désaromatisation on utilise l'acide sulfurique à 98 % ou l'oléum. S'il s'agit d'une épuration peu poussée de l'essence, destinée à en améliorer la couleur ou la débarrasser des bases azotées, on utilise l'acide sulfurique d'une concentration de 85 % ou même moins. Il est toujours préférable d'employer, là où c'est possible, un acide dilué: on obtient alors

moins de goudron acide, les processus de polymérisation étant affaiblis.

Une température plus élevée favorise la polymérisation des hydrocarbures non saturés. Pour la plupart des fractions, le raffinage à l'acide sulfurique est donc conduit sans que la matière première soit préchauffée. Là où il s'agit de désaromatiser une coupe pétrolière (essences spéciales, lampants, huiles pour usage médical et pour parfumerie), l'épuration est effectuée à une température plus élevée (50 à 85 °C). Le traitement à l'acide sulfurique des huiles lubrifiantes se fait également à haute température. Dans ce cas, le chauffage permet de rendre la matière première moins visqueuse et de séparer le produit raffiné et le goudron acide dans de meilleures conditions.

Le choix du temps de contact de la matière première et de l'acide sulfurique est déterminé par plusieurs facteurs. Un contact prolongé du produit pétrolier avec le goudron acide détériore la couleur et la stabilité du produit, alors qu'avec un contact trop peu durable l'acide n'est pas utilisé complètement. Un rôle important est joué dans ce cas par le degré de dispersion de l'acide et la durée de décantation du goudron acide.

On consomme 15 à 100 kg d'acide par tonne de produit lors de l'épuration des distillats clairs, cette quantité pouvant atteindre 200 kg/t dans le traitement des huiles lubrifiantes. Si l'alimentation en acide est trop abondante, on obtient un produit moins bien coloré et on perd trop de composés aromatiques et non saturés.

Industriellement, on effectue l'épuration à l'acide sulfurique sur des installations fonctionnant en discontinu ou en continu.

Raffinage alcalin

Le *traitement alcalin* sert à éliminer les composés oxygénés et certaines combinaisons sulfurées. On peut rencontrer dans les produits issus du pétrole les composés oxygénés suivants: 1° acides de pétrole et phénols, provenant du brut ou formés au cours des traitements; 2° composés résultant du raffinage à l'acide sulfurique, notamment: acide sulfurique libre en suspension dans le distillat, esters acides de l'acide sulfurique, sulfacides aromatiques, acides sulfonaphténiques.

Les composés sulfurés éliminés par le traitement alcalin sont le sulfure d'hydrogène et les mercaptans inférieurs. L'alcali ne réagit pas avec les autres constituants des produits pétroliers.

Réactions ayant lieu lors du raffinage alcalin. Les acides libres du distillat, quelle que soit leur nature, réagissent sur l'alcali en formant des sels qui se concentrent, pour l'essentiel, dans la solution alcaline:

$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$$

L'action de l'alcali sur le phénol conduit aux phénates:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Les esters neutres de l'acide sulfurique se saponifient sous l'effet de l'alcali en donnant les sels correspondants qui passent également dans la solution alcaline:

$$(C_2H_5O)_2SO_2 + 2NaOH \rightarrow 2C_2H_5OH + Na_2SO_4$$

Une partie des sels restant dans le produit, on les élimine par lavage à l'eau du distillat traité à l'alcali. On soumet également au lavage préalable à l'eau le distillat ayant subi le raffinage à l'acide sulfurique et destiné à l'épuration alcaline pour le débarrasser des restes d'acide sulfurique et d'esters acides.

La réaction de neutralisation alcaline des acides naphténiques et des phénols est réversible. En présence d'eau, les naphténates et les phénates sont hydrolysés en produits de départ. Le degré d'hydrolyse dépend des conditions opératoires. Il augmente à température élevée et diminue avec l'accroissement de concentration de la solution alcaline. Il vaut mieux effectuer le traitement alcalin à des températures peu élevées en utilisant des solutions concentrées. Cependant, dans ces conditions optimales pour la neutralisation on voit se former des émulsions stables du type « huile acide/alcali aqueux » qui ont l'eau pour phase continue et sont dites hydrophiles.

L'émulsification est favorisée par les produits mêmes de la neutralisation: sels sodiques d'acides naphténiques et sulfoniques. Voilà pourquoi les émulsions hydrophiles stables se forment le plus souvent lors du traitement des produits riches en acides naphténiques, particulièrement lors du raffinage alcalin des huiles. Pour prévenir l'émulsification, on est obligé de traiter les huiles avec des solutions alcalines de faible concentration à des températures élevées.

Il y a des cas où le raffinage alcalin s'accompagne de formation d'émulsions d'un autre type, hydrophobes, qui ont l'huile pour phase continue. Parmi les émulsifiants hydrophobes on trouve les asphaltènes ainsi que les naphténates de calcium, de magnésium et de fer. Les sels apparaissent en solution si la solution alcaline a été préparée avec une eau dure. Parfois, l'émulsification n'a pas lieu, car les émulsifiants hydrophiles et hydrophobes se neutralisent mutuellement.

Le sulfure d'hydrogène réagit sur l'alcali en formant des sels acides et neutres:

$$H_2S + NaOH \rightarrow NaHS + H_2O$$

$$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O$$

$$Na_2S + H_2S \rightarrow 2NaHS$$

Le sulfure de sodium se forme si l'alcali est en excès S'il manque, la formation du sel acide est favorisée.

Sous l'effet de l'alcali, les mercaptans donnent les mercaptides:

$$RSH + NaOH \rightleftharpoons RSNa + H_2O$$

L'élimination des mercaptans par lavage alcalin se heurte à de grandes difficultés. Les propriétés acides des mercaptans s'atténuent au fur et à mesure que la chaîne carbonée devient plus longue, ce qui fait que le raffinage alcalin n'est pas, en général, applicable à l'élimination des mercaptans supérieurs. En outre, les mercaptans sont facilement hydrolysables. A côté des réactions de formation de mercaptides, on observe, en présence d'oxygène de l'air, l'oxydation des mercaptans en disulfures:

$$2RSH + O_2 \rightarrow RSSR + H_2O_2$$
$$2RSH + H_2O_2 \rightarrow RSSR + 2H_2O$$
$$4RSH + O_2 \rightarrow 2RSSR + 2H_2O$$

Les disulfures, insolubles dans l'eau, passent dans un distillat à épurer, en minimisant ainsi l'effet de l'élimination des mercaptans.

Epuration avec des solutions alcalines additionnées de renforçateurs. Pour mieux débarrasser les distillats des mercaptans et pour éliminer le plus possible les mercaptans supérieurs, le raffinage alcalin est conduit en présence de *renforçateurs*. On utilise comme tels un mélange de phénol, crésol et acides naphténiques, l'isobutyrate ou un alcoylphénate de potassium, le tanin, le méthanol, le ferrocyanure de sodium. Dans tous les cas, on procède d'abord à l'élimination du sulfure d'hydrogène par action d'un alcali, pour passer ensuite au traitement par le réactif correspondant (alcali additionné de renforçateur). Les mercaptans sont alors transformés en mercaptides. Puis on régénère la solution contenant les mercaptides.

Epuration à l'aide de solutions absorbantes

Les solutions absorbantes sont souvent utilisées afin de débarrasser les gaz du sulfure d'hydrogène. Ces solutions absorbent le sulfure d'hydrogène à basse température, après quoi on fait monter la température ou bien on effectue un soufflage à l'air pour régénérer la solution absorbante et en désorber le sulfure d'hydrogène. Les procédés les plus répandus qui ont pour base les réactions ci-dessous, utilisent éthanolamine, phénates ou phosphates:

$$\underset{\text{monoéthanolamine}}{2NH_2(CH_2CH_2OH)} + H_2S \rightleftharpoons (CH_2CH_2OHNH_3)_2S$$

$$\underset{\text{phénate de sodium}}{C_6H_5ONa} + H_2S \rightleftharpoons C_6H_5OH + NaHS$$

$$\underset{\text{phosphate tripotassique}}{K_3PO_4} + H_2S \rightleftharpoons K_2HPO_4 + KHS$$

Les solutions d'éthanolamine absorbent, en plus du sulfure d'hydrogène, le dioxyde de carbone:

$$NH_2(CH_2CH_2OH)+CO_2+H_2O \rightleftharpoons (CH_2CH_2OHNH_3)HCO_3$$

Depuis quelque temps, les solutions de monoéthanolamine sont également utilisées pour éliminer le sulfure d'hydrogène des gaz liquéfiés.

Les gaz contenant de l'oxyde et du dioxyde de carbone sont débarrassés du sulfure d'hydrogène par un procédé faisant appel à l'arsenic et à la soude caustique.

15.3. Procédés adsorptionnels et catalytiques

Epuration par adsorption

Dans la transformation du pétrole, on utilise largement la faculté de certains corps (argiles naturelles, silicoaluminates synthétiques, silicagel, alumogel) d'adsorber à leur surface les différents composants et impuretés. Ces corps sont des *adsorbants polaires*, leur molécule comporte essentiellement les oxydes de silicium et d'aluminium. Les adsorbants naturels peuvent contenir, en plus, d'autres oxydes.

On a parlé des principes physico-chimiques de l'adsorption dans le *Chapitre 5*.

Dans les raffineries, l'utilisation des adsorbants poursuit les buts suivants: élimination des composants indésirables des fractions huiles (au lieu de l'épuration sélective); traitement de finition des huiles déjà traitées aux solvants sélectifs et déparaffinées; finition des paraffines liquides et solides; épuration d'hydrocarbures aromatiques individuels; séchage des gaz hydrocarbonés et des coupes pétrolières, etc. Un groupe à part constituent les procédés d'adsorption sélective sur zéolites synthétiques: on s'en sert pour séparer les alcanes normaux des fractions liquides.

Dans l'*épuration par adsorption*, les huiles sont débarrassées des résines et des composants aromatiques polycycliques. L'épuration se fait dans les colonnes à contre-courant: l'adsorbant se déplace du haut en bas et la fraction à épurer du bas en haut de la colonne. L'adsorbant utilisé est du silicoaluminate synthétique en grains de 0,25-0,50 mm. L'épuration par adsorption assure un meilleur rendement en huile que le traitement sélectif, car l'adsorption n'élimine que les constituants indésirables tout en préservant les hydrocarbures précieux de la matière de départ. Pourtant, le procédé d'épuration par adsorption des huiles ne s'est pas encore généralisé en raison des frais d'exploitations élevés et des difficultés dans la réalisation des appareils.

La *finition des huiles* ayant déjà subi plusieurs traitements est appelée à en éliminer les impuretés : goudron acide, sels d'acides naphténiques, acide sulfurique, solvants sélectifs, résines. On applique deux procédés d'épuration par adsorption : par contact et par percolation.

Lors de l'*épuration par contact* l'huile additionnée d'adsorbant est chauffée et mise en repos à une température déterminée, puis filtrée. Le chauffage sert à diminuer la viscosité de l'huile et faciliter sa pénétration dans les pores internes de l'adsorbant. On utilise comme adsorbants des argiles naturelles (terres décolorantes) : gumbrine, bentonite, gaizes de Zikéevo et de Balachéevo, ainsi que des silicoaluminates synthétiques. Les inconvénients de l'épuration par contact sont une perte considérable d'huile avec les argiles ayant servi, une faible activité et une récupération difficile des argiles.

L'*épuration par percolation* consiste en un filtrage périodique de l'huile à travers une couche fixe d'adsorbant granulé : une terre décolorante en grains de 0,3-2,0 mm.

La *finition par adsorption des alcanes solides* a pour but d'en éliminer les substances instables, colorantes et malodorantes. Les procédés utilisés sont les mêmes que pour la finition des huiles (par contact ou par percolation).

La *finition par adsorption des paraffines liquides* permet de les débarrasser des composés aromatiques et sulfurés ainsi que des gommes.

Raffinage catalytique

L'opération de *raffinage catalytique* sert à améliorer la qualité des produits pétroliers issus de la première distillation ou des procédés secondaires. La pratique industrielle connaît les procédés suivants de raffinage en présence de catalyseurs : a) élimination des composés sulfurés sous pression d'hydrogène en présence de catalyseurs Al-Co-Mo ou Al-Ni-Mo (hydroraffinage) ; b) élimination des hydrocarbures non saturés à l'aide de silicoaluminates ; c) élimination des composés sulfurés à l'aide de bauxites naturelles et de catalyseurs aux silicoaluminates ; d) démercaptanisation catalytique (procédé Merox).

Les procédés d'hydroraffinage ont été considérés en détail dans le *Chapitre 14*.

L'élimination catalytique des hydrocarbures non saturés s'applique généralement aux essences obtenues par craquage catalytique : on fait passer les vapeurs d'essence à travers une couche de catalyseur au silicoaluminate. On effectue cette opération à l'aide d'une installation ordinaire de craquage catalytique sans modifier son schéma ou remplacer le catalyseur. Certaines raffineries se sont équipées d'unités composées de trois installations de craquage catalyti-

que à lit mouvant, dont deux servent à transformer les coupes lourdes en légères et une au raffinage catalytique de l'essence. La température opératoire est comprise entre 425 et 475 °C. A cette température, ne sont transformés que les hydrocarbures non saturés. Les réactions principales sont celles de rupture de liaisons carbone—carbone, d'isomérisation, de polymérisation ainsi que la saturation des doubles liaisons et la formation d'arènes. Le produit épuré contient moins d'hydrocarbures non saturés et plus d'aromatiques. L'indice d'octane de l'essence augmente de 5 à 7 points.

En présence de silicoaluminate, on voit également se transformer les différents composés sulfurés faisant partie des coupes pétrolières. En règle générale, les composés sulfurés se décomposent en dégageant du sulfure d'hydrogène.

Le *procédé Merox* — démercaptanisation catalytique des gaz liquéfiés et des coupes pétrolières — est particulièrement répandu. Il existe en U.R.S.S. comme à l'étranger plus de 900 installations Merox où les mercaptans, oxydés par l'air en milieu alcalin sur un catalyseur approprié, se transforment en disulfures neutres:

$$4RSH + O_2 \rightarrow 2RSSR + 2H_2O$$

Pour extraire les mercaptans solubles en milieu alcalin des produits légers (gaz liquéfiés, essence), on traite ces produits par une solution aqueuse de NaOH contenant du catalyseur à l'état dissous, après quoi on oxyde les mercaptans en disulfures, ces derniers étant renvoyés dans la matière première. Le catalyseur est un sel de cobalt.

Dans les cas où la matière première contient des mercaptans plus lourds, insolubles en milieu alcalin, on recourt à l'oxydation directe conduite sur un catalyseur solide: support impreigné de sels de cobalt. Le procédé Merox étant sensible à la présence de sulfure d'hydrogène qui fixe l'alcali d'une solution de catalyseur en circulation, la matière première renfermant du sulfure d'hydrogène est soumise à un prétraitement aux éthanolamines ou à l'alcali.

15.4. Procédés d'épuration par solvants sélectifs

On applique souvent, pour l'épuration des produits pétroliers, des procédés basés sur la solubilité des hydrocarbures dans les différents solvants.

On distingue deux groupes de corps organiques ou minéraux suivant leur aptitude à dissoudre les hydrocarbures. Les solvants du premier groupe peuvent être mélangés aux hydrocarbures liquides, à température normale, dans n'importe quelle proportion. La solubilité des hydrocarbures solides dans ces solvants obéit à la théorie générale de la dissolubilité. La solubilité des composants de la matière première pétrolière dans les solvants du second groupe est fonction de la température et du rapport solvant: soluté. Les solvants dont

le pouvoir dissolvant varie en fonction de la nature des différents composants du pétrole, sont appelés *solvants sélectifs.*

On range dans le premier groupe les solvants non polaires (hydrocarbures paraffiniques à faible masse moléculaire) et les composés dont le moment dipolaire est peu important (éther éthylique, tétrachlorure de carbone, etc.). Dans le second groupe, on trouve les composés organiques à moment dipolaire élevé (phénol, furfurol, cétones, éthylèneglicols, etc.).

Dans la fabrication d'huiles lubrifiants, on fait un large usage du raffinage au moyen de solvants sélectifs. Les huiles tirées des bruts de l'Est de notre pays subissent actuellement plusieurs traitements consécutifs aux solvants sélectifs : élimination des résines et asphaltènes par désasphaltage du goudron ; isolement des aromatiques polycycliques à courte chaîne et des gommes par « raffinage sélectif » des huiles ; élimination des alcanes solides (déparaffinage).

Les solvants utilisés dans le raffinage sélectif des huiles dissolvent bien les constituants indésirables, tout en étant inertes (ou presque) vis-à-vis des composés qu'il faut maintenir dans la composition des huiles commerciales. C'est le contraire qui se produit lors du désasphaltage et du déparaffinage : les constituants désirables sont dissous et les impuretés précipitées.

Les solvants sélectifs s'emploient également dans les procédés d'isolement des hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylènes) à partir des reformats catalytiques et des produits de pyrolyse, ainsi que dans la préparation de la matière première pour la production du carbone technique (noir de carbone).

Nous énumérons ci-dessous les exigences générales auxquelles les solvants utilisés doivent satisfaire.

1° Le solvant doit posséder un pouvoir dissolvant sélectif nettement marqué dans un large intervalle de températures.

2° Une différence significative entre les densités du solvant et de la matière première est requise afin de faciliter la séparation des phases.

3° Pour pouvoir effectuer la récupération du solvant dans les meilleures conditions, son point d'ébullition doit être sensiblement inférieur à celui de l'huile.

4° Pour minimiser les dépenses d'énergie, il est souhaitable que le solvant possède une chaleur de vaporisation peu élevée.

Le pouvoir dissolvant d'un solvant subit l'influence de sa polarité et de la structure du radical hydrocarboné rattaché au groupe fonctionnel. La structure du radical détermine la valeur des interactions dispersives des molécules lors de la dissolution.

Lorsque le solvant est mélangé à la matière première, une faible quantité de solvant se dissout d'abord dans la fraction pétrolière. Au fur et à mesure que le rapport solvant : matière première s'accroît, on voit apparaître un système biphasé. L'une des phases est la frac-

tion pétrolière avec une faible proportion de solvant, l'autre est constituée par le solvant qui contient des substances extraites de la matière première. Lorsque la multiplicité de circulation du solvant augmente encore plus, il vient un moment où le solvant se trouve complètement mélangé à la fraction.

La température joue un grand rôle dans le raffinage par solvants sélectifs. En faisant monter la température, on augmente, pour une même multiplicité du solvant, sa teneur en soluté. Finalement, on atteint une température au-dessus de laquelle la matière première est complètement mélangée au solvant et le système devient monophasé : c'est la *température critique de dissolution.*

Le pouvoir dissolvant et la sélectivité, propriétés liées à la nature chimique des solvants, ont une grande importance pour leur appréciation. Le *pouvoir dissolvant* caractérise le caractère plus ou moins complet de la dissolution des composants à extraire. La *sélectivité* permet d'apprécier à quel point la séparation des différents composants est nette.

Le pouvoir dissolvant et la sélectivité sont liés au moment dipolaire, la structure et la nature du radical hydrocarboné. Si un solvant possède un bon pouvoir dissolvant, mais une faible sélectivité (ou *vice versa*), on applique des solvants mélangés : le solvant principal est additionné d'une certaine quantité d'un autre solvant qui améliore une des propriétés du principal.

L'extraction peut se faire suivant plusieurs méthodes : *à une seule fois, multiple en discontinu* ou *à contre-courant.* Dans le premier cas, le produit pétrolier est mélangé à la totalité du solvant, le mélange étant ensuite soumis à la séparation. Les deux phases qui en résultent (*à raffinat* et *à extrait*) sont distillées pour en récupérer le solvant. Dans le procédé multiple en discontinu la matière de départ reçoit le solvant par portions, chaque dose suivante n'étant ajoutée qu'après séparation de la phase à extrait. Le résultat est meilleur dans ce dernier cas.

Le procédé à contre-courant, lorsque le produit à épurer est continuellement envoyé à l'encontre du solvant, est encore plus efficace. Mise en contact avec le solvant la matière première se débarrasse de plus en plus de ses constituants indésirables, sa température critique de dissolution devenant toujours plus élevée : par conséquent, l'extraction définitive des impuretés demeurant dans le raffinat demande une température plus haute. Voilà pourquoi la température du solvant à l'entrée de l'extracteur doit être supérieure à celle du produit à épurer. La différence entre les deux températures est dite *gradient thermique de l'extraction.*

Désasphaltage du goudron

Les installations industrielles destinées à extraire les résines et asphaltènes du résidu de la distillation sous vide du pétrole (goudron) utilisent dans la plupart des cas du propane liquide qui ne dissout pas, aux températures voisines de la critique (96,8 °C), les résines et les asphaltènes qui sont précipités. Ce phénomène s'explique par le fait que, la température du propane s'approchant de la critique, sa densité diminue brusquement et son volume molaire augmente, alors que les hydrocarbures macromoléculaires ne présentent qu'une faible variation de ces caractéristiques. Il en résulte une moindre attraction entre les molécules du solvant et celles des hydrocarbures, d'où la précipitation des résines et des asphaltènes.

On effectue le désasphaltage dans les colonnes d'extraction ou dans les contacteurs rotatifs à disques sous une pression supérieure à celle de la vapeur saturée du propane liquéfié. On prélève en haut de la colonne (ou du contacteur) une *solution de désasphaltat* : la plus grande partie du propane avec les huiles qui y sont dissoutes. En bas de colonne, on prélève une solution d'asphalte dans le propane.

Une température plus élevée en haut de colonne ou de contacteur permet d'obtenir un produit plus clair qui se carbonise moins aisément. Mais en même temps, le rendement en produit de désasphaltage baisse, car, la température étant voisine de la critique, non seulement les résines et les asphaltènes, mais aussi les arènes polycycliques macromoléculaires passent dans l'asphalte. Lorsque la température critique du solvant est atteinte, tous les hydrocarbures précipitent. Une température plus basse augmente le pouvoir dissolvant du propane: les résines et les asphaltènes restent en solution à côté des alcano-cycloalcanes et des arènes à indice élevé.

Si, à une température donnée, on augmente l'alimentation en propane, on observe d'abord une meilleure précipitation des résines et asphaltènes contenus dans la matière première. Pourtant, lorsque l'excès de propane dépasse une valeur déterminée, les résines commencent à se dissoudre dans le propane et passent dans le désasphaltat qui en est rendu plus visqueux et plus facile à carboniser. Le rapport volumique propane : matière première est maintenu entre 4:1 et 10:1. Dans le cas de bruts peu résineux, ce rapport sera le plus élevé.

Raffinage sélectif

Améliorer l'indice de viscosité des huiles, diminuer la teneur en composés sulfurés, améliorer la couleur et les propriétés viscosité-température, diminuer l'aptitude à la carbonisation, tels sont les buts du *raffinage sélectif*. On l'applique aux huiles de distillation et aux goudrons désasphaltés. On obtient après raffinage une solution

de produit raffiné qui contient principalement des alcanocyclanes et une solution d'extrait (résines et arènes).

Les règles établies par Tchernojoukov et Pinkévitch peuvent être utiles dans le choix du solvant pour le raffinage sélectif des huiles: a) plus le produit à raffiner est riche en hydrocarbures non saturés aromatiques, moins sa température critique de dissolution est élevée; b) les distillats d'un même pétrole possèdent une température critique de dissolution d'autant plus haute que leur point d'ébullition est plus élevé; c) le produit raffiné avec tel ou tel solvant possède une température critique de dissolution plus haute que la matière première; d) la différence entre les températures critiques de dissolution du produit raffiné et du produit brut est d'autant plus grande que le raffinage est plus poussé.

Si, autrefois, on utilisait pour le raffinage sélectif des huiles l'anhydride sulfureux et le nitrobenzène, les solvants préconisés aujourd'hui sont le phénol et le furfurol.

Il est possible de faire varier la solubilité des différents constituants des huiles dans les solvants polaires et non polaires en additionnant ces derniers de dopes divers. Ainsi, la sélectivité du phénol augmente et son pouvoir dissolvant diminue si l'on l'additionne d'eau. On peut expliquer cet effet de l'eau par la formation de liaisons hydrogène. Il découle des études effectuées que l'eau ajoutée au phénol (6 à 8 %) fait croître le rendement en produit raffiné sans que son indice de viscosité baisse de façon sensible: cela témoigne d'une bonne extraction des hydrocarbures polycycliques et de l'amélioration des propriétés sélectives du phénol.

Déparaffinage des huiles et des fractions diesel

On débarrasse des paraffines les fractions huiles lubrifiantes et diesel-oils afin d'abaisser le point de congélation des produits concernés. Les alcanes solides et liquides éliminés lors de cette opération constituent une matière précieuse pour l'industrie chimique.

Enumérons les *procédés de déparaffinage* utilisés: cristallisation des hydrocarbures solides par refroidissement de la matière première; cristallisation des hydrocarbures solides par refroidissement de la matière première en solution dans les solvants sélectifs; déparaffinage au carbamide qui utilise l'aptitude du carbamide (urée) à former avec les alcanes des complexes solides insolubles; déparaffinage par adsorption sur zéolites permettant une extraction sélective des alcanes normaux des fractions pétrolières; déparaffinage microbiologique basé sur la faculté de certains microorganismes d'oxyder les alcanes de façon sélective; déparaffinage catalytique faisant intervenir les réactions d'hydroisomérisation et de déshydroaromatisation des alcanes.

Le procédé le plus utilisé pour l'épuration des huiles est le *déparaffinage par cristallisation avec des dissolvants*. Ici, un refroidissement profond de la matière première s'impose si l'on veut obtenir une extraction complète des paraffines solides contenues dans les produits de raffinage sélectif. Mais, une fois refroidi, le raffinat devient sensiblement plus visqueux et la croissance des cristaux de paraffines s'en trouve freinée. On a pu établir qu'en ajoutant un solvant, il était possible d'assurer un refroidissement poussé de la matière première sans la rendre pour autant plus visqueuse et en extraire aisément les paraffines.

On emploie pour le déparaffinage des solvants non polaires: propane et une fraction essence étroite (naphta) ainsi que des solvants polaires: acétone, méthyléthylcétone, dichloréthane. Les solvants non polaires dissolvent complètement la partie liquide de l'huile, peu soluble dans les solvants polaires. La solubilité des hydrocarbures solides est également beaucoup plus élevée dans les solvants non polaires. Afin d'améliorer le pouvoir dissolvant des solvants polaires, on y ajoute des hydrocarbures non polaires. Acétone, méthyléthylcétone, dichloréthane ne sont utilisés qu'additionnés de benzène et toluène ou de toluène seul. Le mécanisme de l'action du benzène et du toluène sur le pouvoir dissolvant des solvants polaires n'est pas encore tout à fait élucidé. Il est probable que les molécules de solvant aromatique acquièrent, sous l'effet du groupe polaire du solvant principal, un certain moment dipolaire induit, après quoi elles entrent en interaction d'orientation avec les molécules de solvant polaire, ce qui a pour résultat une amplification du moment dipolaire du système entier. Parallèlement, en présence de noyau benzénique, c'est l'interaction dispersive qui s'amplifie.

Le degré du refroidissement de la fraction huile dépend du point de congélation préfixé de l'huile déparaffinée, ainsi que du pouvoir dissolvant du solvant utilisé. La solubilité des hydrocarbures solides étant fonction de la nature du solvant, on atteindra le point de congélation voulu des huiles avec un degré de refroidissement différent du mélange à déparaffiner. La différence entre la température du procédé de déparaffinage et le point de congélation de l'huile déparaffinée est ce qu'on appelle *effet de température du déparaffinage*. Sa valeur est peu importante pour les solvants polaires : 8-9 °C pour l'acétone, 2-3 °C pour la méthyléthylcétone et 0 °C pour la méthylisobutylcétone. Lorsque le déparaffinage est assuré par le propane ou le naphta, l'effet de température atteint 20 à 25 °C. Sa valeur élevée témoigne de mauvaises qualités économiques de ces solvants qui nécessitent un refroidissement profond de la solution à déparaffiner.

Références

Гольдберг Д. О., Крейн С. Э. Смазочные масла из нефтей восточных месторождений (Huiles lubrifiantes tirées des pétroles des gisements de l'Est). М., Химия, 1972.

Крейн С. Э., Казакова Л. П. Физико-химические основы производства нефтяных масел (Principes physico-chimiques de la fabrication d'huiles de pétrole). М., Химия, 1978.

Наметкин С. С. Химия нефти (Chimie du pétrole). М., Изд. АН СССР, 1955.

Переверзев А. Н., Богданов Н. Ф., Рощин Ю. Н. Производство парафинов (Fabrication de paraffines). М., Химия, 1973.

Черножуков Н. И. Технология переработки нефти (Procédés de transformation du pétrole). 3. М., Химия. 1978.

Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В. Химия минеральных масел (Chimie des huiles minérales). М., Гостоптехиздат, 1959.

CHAPITRE 16

COMPOSITION ET CARACTÉRISTIQUES D'UTILISATION DES PRINCIPAUX COMBUSTIBLES ET HUILES

16.1. Classification des produits pétroliers

Suivant leurs composition, propriétés et applications, les produits de traitement du pétrole peuvent être divisés, d'une manière conventionnelle, en groupes suivants.

1° Combustibles.
2° Huiles de pétrole.
3° Paraffines et cérésines.
4° Hydrocarbures aromatiques.
5° Bitumes de pétrole.
6° Coke de pétrole.
7° Graisses lubrifiantes.
8° Produits divers.

Combustibles

Ce groupe comporte :

1° les carburants (essences) pour les moteurs d'avion et d'automobile.
2° les carburéacteurs,
3° les diesel-oils,
4° les combustibles pour turbines à gaz,
5° les fuels-oils domestiques,
6° les fuels-oils pour chaudière,
7° les gaz liquéfiés domestiques.

Les *carburants* (*essences*) sont composés de fractions pétrolières à point d'ébullition bas et moyen ainsi que de produits légers de transformation secondaire. On utilise également en tant que carburants des gaz hydrocarbonés liquéfiés.

On produit en U.R.S.S. les essences avion Б-100/130, Б-95/130, Б-91/115, Б-70 (le premier chiffre correspond à l'indice d'octane, le second au grade de l'essence pour un mélange riche). Pour l'automobile, on fabrique les essences A-66, A-72, A-76 (les chiffres indiquent l'indice d'octane motor minimal pour la qualité donnée) ainsi que АИ-93, АИ-98 (indice d'octane Research).

Les *combustibles pour les moteurs à réaction aérothermiques* (*carburéacteurs, kérosènes d'aviation*) sont surtout constitués de coupes de première distillation. On fabrique des carburéacteurs pour les avions subsoniques et pour les supersoniques.

Les *diesels-oils* utilisés dans les moteurs à allumage par compression, peuvent appartenir à un des trois groupes suivants: combustibles pour diesels rapides (ДА, ДЗ, ДЛ, ДС); combustibles pour les diesels d'auto et de tracteur, de locomotive et de navire (A, C, З, Л); combustibles pour les diesels à régime moyen (ДТ et ДМ). Les diesels-oils se composent de distillats moyens de pétrole (bouillant entre 180 et 350 °C) et de gas-oils légers de craquage catalytique ou thermique, de cokéfaction et d'hydrocraquage.

Le *combustible pour turbine à gaz* s'emploie dans les turbines à gaz des centrales électriques et des groupes électrogènes mobiles, des navires de rivière et de mer, des locomotives et des autos. On le prépare à partir de distillats de cokéfaction et de craquage thermique ainsi que de coupes de distillation atmosphérique. La viscosité conventionnelle de ce combustible ne doit pas être supérieure à 3° et son aptitude à la carbonisation à 0,5 % (massiques).

Les *fuels-oils domestiques* sont destinés à alimenter les poêles. Ils sont fabriqués depuis des coupes de première distillation et de procédés secondaires. Leurs caractéristiques sont proches de celles du diesel-oil d'été (Л).

Les *fuels-oils pour chaudière* (*mazouts*) sont brûlés dans les chaudières à vapeur des centrales thermiques, des groupes propulsifs des navires, dans les différents fours industriels. Ces fuels comportent des résidus de première distillation, des résidus de craquage, des gas-oils lourds de procédés secondaires, des déchets de traitement d'huiles (extraits, asphaltes) et des déchets de la synthèse pétrochimique (résines lourdes). Il existe trois qualités de fuels pour chaudière : mazout de foyer (types 40 et 100), mazout marin (Ф-5, Ф-12), mazout de four Martin (МП et МПС).

Les *gaz liquéfiés domestiques* sont fabriqués à base du propane et du butane issus de la distillation atmosphérique du pétrole, du craquage catalytique, du fractionnement des gaz, du reformage catalytique. L'industrie produit un mélange technique propane-butane d'hiver (СПБТЗ) qui contient au moins 75 % (massiques) de propane, un mélange propane-butane d'été (СПБТЛ) où la teneur en butane ne doit pas dépasser 60 % (massiques), ainsi que le butane technique (БТ) qui ne doit pas contenir moins de 60 % (massiques) de butane.

Huiles de pétrole

Les *huiles de pétrole* sont constituées par les fractions pétrolières visqueuses à point d'ébullition élevé, débarrassées des impuretés indésirables. On les utilise comme lubrifiants fluides dans les diffé-

rents mécanismes et aussi pour d'autres buts industriels. Il existe des *huiles de base* que l'on obtient directement par traitement des fractions pétrolières; des *huiles dopées*, additionnées de dope afin d'améliorer leurs propriétés de l'emploi; des *huiles synthétiques* obtenues par synthèse organique fractionnée à partir de composés organiques individuels.

On classe les huiles de pétrole suivant la façon dont elles ont été tirées du pétrole (huiles de distillation, de résidu, mixtes); suivant le procédé d'épuration (huiles de raffinage alcalin, acido-alcalin, sélectif, par adsorption, etc.); suivant leurs applications (huiles lubrifiantes et huiles spéciales).

Les *huiles lubrifiantes* peuvent être industrielles, à turbines, de compresseur, pour transmissions, pour appareils, pour moteurs.

Huiles industrielles:

a) Huiles de destination générale de la série И (И-5А, И-8А, И-12А ...) utilisées pour lubrifier machines textiles, machines-outils pour usinage par coupe, paliers, appareils de contrôle et de mesure, et aussi comme fluides hydrauliques dans divers machines-outils ou machines-transfert ou à des fins technologiques (graissage des peaux, fabrication de graisses lubrifiantes, de crèmes de beauté). Ces huiles ne contiennent pas de dopes. Leur viscosité varie entre 4-5 (И-5А) et 90-118 (И-100А) mm^2/s.

b) Huiles des séries ИГП (ИГП-4, ИГП-6 ...), ИСП, ИРП et ИТП servant à lubrifier machinerie diverse, engrenages, commandes à vis sans fin, etc. Ces huiles sont additionnées de dopes. La viscosité de ces huiles présente des variations importantes.

c) Huiles de graissage pour laminoirs: *lubrifiants légers* 13, 25 et 30, huiles П-28, ПС-28, П-40 (les chiffres désignent la viscosité à 100 °C en mm^2/s).

d) Huiles vacuum utilisées comme fluides moteurs dans les pompes à vide: ВМ-1, ВМ-3, ВМ-4, ВМ-5, ВМ-6. Elles se distinguent par leur composition fractionnée étroite, faible vaporisation et basse pression des vapeurs saturées.

e) Huiles pour cylindres: lubrification des parties chaudes des machines à vapeur; dans les machines fonctionnant avec de la vapeur saturée on utilise les huiles légères 11 et 24. On se sert des huiles lourdes 38 et 52 losrque le fluide moteur est de la vapeur surchauffée (les chiffres correspondent à la viscosité moyenne à 100 °C, en mm^2/s).

f) Huiles pour les glissières de la machinerie (série ИНСп) pour les appareils télégraphiques, les séparateurs (Л et Т), etc.

Les *huiles à turbines* servent à lubrifier et refroidir les paliers des turbines hydrauliques, à vapeur et à gaz, des turbopompes, des turbocompresseurs; on les utilise dans les systèmes de réglage des groupes turbogénérateurs. Dans toutes ces machines la vidange de l'huile usée est une opération très délicate. Les huiles à turbines doivent donc présenter une bonne résistance à l'oxydation sans dégager des pro-

duits de corrosion et d'oxydation. On fabrique les huiles à turbines Тп-22, Тп-30, Тп-46, $Т_{22}$, $Т_{30}$, $Т_{46}$, $Т_{57}$ (les chiffres indiquent la viscosité à 50 °C en mm²/s, la lettre « п » correspond à la présence d'un dope).

Les *huiles de compresseur* servent à lubrifier les cylindres et les soupapes des compresseurs et à assurer, en qualité de milieu de garnissage, l'étanchéité de la chambre de compression. Les huiles К-8з, К-12, К-19, КС-19, К-28 sont utilisées dans les compresseurs rotatifs et à piston. Les huiles ХА (Frigus), ХА-23, ХА-30, ХФ-12-16, etc., sont destinées aux compresseurs frigorifiques. On obtient ces huiles par raffinage poussé de fractions pétrolières additionnées de dopes divers.

Les *huiles pour transmissions* sont utilisées dans les engrenages des boîtes de vitesse, du carter, du pont arrière et du mécanisme de direction des différents moyens de transport, dans les conditions où le frottement est plus fort que dans les autres mécanismes et où les températures varient dans des limites très larges (de —50 à 150 °C et même plus). Sont fabriquées des huiles sans dopes pour les équipements industriels (nigrols d'hiver et d'été), des huiles avec additifs antiusure et antigrippage (ТЭ-15-ЭФО, ТС-10-ОТП), l'huile pour transmissions ТС-14,5, des huiles pour les couples hypoïdes des voitures particulières et des camions, pour les boîtes de vitesse hydromécaniques des automobiles.

Les *huiles pour appareils* sont destinées à lubrifier les appareils de contrôle et de mesure (huile МВП), les machines à calculer analytiques (ПАРФ-1), les micromoteurs, les mouvements d'horlogerie.

Le plus important groupe d'huiles lubrifiantes est représenté par les huiles moteur pour la lubrification des moteurs à carburateur, des moteurs de tracteur, des diesels et des moteurs d'avion. Les groupes et les sous-groupes suivants des huiles moteur correspondent à leurs différentes applications:

А . . . . .Moteurs à essence et diesels sans surcharge

Б
- $Б_1$ . . .Moteurs à essence à faible surcharge
- $Б_2$ . . .Diesels à faible surcharge

В
- $В_1$ . . .Moteurs à essence à surcharge moyenne
- $В_2$ . . .Diesels à surcharge moyenne

Г
- $Г_1$ . . .Moteur à essence à grande surcharge
- $Г_2$ . . .Diesels à grande surcharge

Д . . . . .Diesels poussés fonctionnant dans des conditions défavorables

Е . . . Diesels lents à graissage automatique utilisant un combustible lourd avec 3,5 % de soufre

Tableau 16.1

Classification des huiles moteur

Classe de viscosité	Limites de viscosité, mm²/s		Indice de viscosité min.	Classification suivant les propriétés de l'emploi								
	à 100 °C	à −18 °C		А	Б		В		Г		Д	Е
					$Б_1$	$Б_2$	$В_1$	$В_2$	$Г_1$	$Г_2$		
6	6±0,5		90		М-6$Б_1$		М-6$В_1$		М-6$Г_1$			
8	8±0,5		90	М-8А	М-8$Б_1$	М-8$Б_2$	М-8$В_1$	М-8$В_2$	М-8$Г_1$	М-8$Г_2$	М-8Д	
10	10±1		90	М-10А	М-10$Б_1$	М-10$Б_2$	М-10$В_1$	М-10$В_2$	М-10$Г_1$	М-10$Г_2$	М-10Д	
12	12±0,5		90			М-12$Б_2$		М-12$В_2$	М-12$Г_1$	М-12$Г_2$	М-12Д	М-12Е
14	14±1		90			М-14$Б_2$		М-14$В_2$		М-14$Г_2$	М-14Д	М-14Е
16	16±1		90			М-16$Б_2$		М-16$В_2$		М-16$Г_2$	М-16Д	М-16Е
20	20±2		90			М-20$Б_2$		М-20$В_2$		М-20$Г_2$	М-20Д	М-20Е
4з/6	6±0,5	1300-2600	125		М-4з/6$Б_1$		М-4з/6$В_1$					
4з/8	8±0,5	1300-2600	125		М-4з/8$Б_1$	М-4з/8$Б_2$	М-4з/8$В_1$	М-4з/8$В_2$				
4з/10	10±0,5	1300-2600	125				М-4з/10$В_1$	М-4з/10$В_2$				
6з/10	10±0,5	2600-10 400	125				М-6з/10$В_1$	М-6з/10$В_2$	М-6з/10$Г_1$	М-6з/10$Г_2$		

Une nouvelle classification des huiles moteur basée sur la viscosité et les propriétés de l'emploi est en vigueur en U.R.S.S. depuis 1972 (*Tableau 16.1*). « M » désigne l'huile pour moteurs, les chiffres 6, 8, ... sont les valeurs de la viscosité à 100 °C en mm²/s, les lettres A, Б, B, etc., indiquent le groupe (suivant les propriétés de l'emploi). On y trouve également les indices П et И qui correspondent à la présence d'un dope de fabrication nationale (П) ou d'un dope importé (И) ; les lettres C et K indiquent le procédé de raffinage (respectivement, sélectif ou acide) ; les lettres Л, З, C, respectivement, un huile d'été, d'hiver ou pour le Nord.

Un groupe à part est celui des huiles épaissies (indice « з ») préparées en mélangeant une huile non épaisse et un polymère. Le marquage de ces huiles a la forme d'une fraction dont le dénominateur est la viscosité à —18 °C.

Les *huiles pour les moteurs d'auto à essence* sont préparées à partir d'huiles de distillation ou mixtes traitées aux solvants sélectifs. Leurs types les plus fréquents sont AC-6 (M-6Б), AC-8 (M-8Б), AC-10 (M-10Б). On fabrique actuellement quelques nouveaux types d'huiles, de meilleure qualité, telles l'huile M-8B_1 qui résiste bien à l'humidité et à l'oxydation à chaud, l'huile d'auto pour le Nord ACЗП-6 (M-4/з/6B_1), l'huile toutes saisons à action prolongée M-6з/10B qui ne demande à être remplacée qu'après 15 à 18 000 km de parcours. Les huiles du groupe Г sont destinées aux voitures fabriquées par l'Usine d'automobiles de la Volga (VAZ).

On compte à peu près 50 qualités d'*huiles pour moteurs diesel*, subdivisées en différents groupes et sous-groupes. Les caractéristiques d'utilisation de ces huiles présentent des variations importantes suivant les conditions de l'emploi. On produit beaucoup d'huiles ДС-8 (M-8Б) et ДС-11 (M-10Б) pour le graissage des diesels rapides de tracteur et de navire. Les huiles des groupes Г, Д et E contiennent des compositions de dopes divers en quantités importantes. La viscosité des huiles pour moteurs diesel varie entre 6 et 20 mm²/s (à 100 °C), le point de congélation entre 0 et —43 °C.

Les *huiles lubrifiantes d'aviation* peuvent être destinées au graissage des moteurs à piston ou des turbopropulseurs. Pour les moteurs à piston, on utilise les huiles de raffinage sélectif MC-14 et MC-20, l'huile de raffinage acide MK-22 ; pour les turbopropulseurs, les huiles de raffinage au phénol MC-6 et MC-8 ainsi que des huiles synthétiques à base d'esters d'acides gras. On utilise également, dans ce dernier cas, des mélanges d'huiles MK-8 et MC-20 en différentes proportions (75 :25, 25 :75, 50 :50).

Un groupe à part est celui des *huiles spéciales* (*non lubrifiantes*) utilisées comme fluides hydrauliques (huiles à mouvement) ou comme huiles isolantes et technologiques.

Paraffines et cérésines

Ce sont :

a) *paraffines liquides* résultant du déparaffinage au carbamide ou par adsorption des fractions diesel-oil. On s'en sert pour préparer les concentrés protéiques vitaminés, acides gras synthétiques et agents tensio-actifs ;

b) *paraffines solides de pétrole* : raffinées, à points de fusion différents (chiffres correspondants) $B_1$50-52, $B_2$52-54, $B_3$54-58 ; technique : T ; pour synthèses : C ; non raffinée pour allumettes: H_C; non raffinée à haut point de fusion : H_B. Les paraffines solides sont isolées par déparaffinage des fractions huiles, épurées à l'aide d'acides, alcalis, adsorbants ou solvants sélectifs et utilisées dans la parfumerie, la fabrication d'acides gras, de dopes pour les huiles, de lubrifiants, etc. ;

c) *paraffines solides alimentaire* П-1, П-2, П-3 qui servent à imprégner le matériel d'emballage pour les produits alimentaires;

d) *cérésines* des types 80, 75, 67, 57, 100 et *cérésine à condenser* qui servent à fabriquer lubrifiants, vaselines, crèmes ou sont utilisées comme isolants.

Hydrocarbures aromatiques

Les installations de reformage catalytique et de pyrolyse fournissent des *aromatiques* commerciaux utilisés comme solvants et aussi comme une matière première précieuse pour l'industrie chimique. Ce sont benzène, toluène, xylène technique de pétrole, *p* et *o*-xylènes. La pyrolyse donne en outre une *huile verte*, mélange d'hydrocarbures macromoléculaires, polycycliques pour la plupart, dont on fabrique du carbone technique.

Bitumes

Les *bitumes de pétrole* sont obtenus à partir du brai de pétrole par concentration poussée (*bitumes de résidu*) et par oxydation (*bitumes soufflés*). Ce sont des matériaux solides ou liquides, insolubles dans l'eau. On les applique largement dans la construction routière et dans celle des divers ouvrages civils ou industriels, dans la matériaux de couverture, de vernis minéraux, fabrication de d'encres d'impression. Les bitumes produits sont des types suivants :

a) bitumes routiers visqueux à différents points de ramollissement et profondeurs de pénétration d'une aiguille ;

b) bitumes routiers liquides;

c) bitumes de construction;

d) bitumes de couverture;

e) bitumes pour isolation;

f) bitumes à point de fusion élevé (caoutchouc minéral ou rubrax)

g) bitumes spéciaux.

Coke de pétrole

Le *coke de pétrole* se présente sous forme d'une masse solide poreuse, d'une couleur virant du gris au noir. Il se compose d'hydrocarbures macromoléculaires hautement aromatisés. On le prépare par carbonisation, en alambic ou en chambre non chauffée, des goudrons, des résidus de craquage ou de pyrolyse. Les différents cokes fabriqués se distinguent les uns des autres par la teneur en soufre et en cendres, ainsi que par la nature de la matière de départ : КНКЭ coke de craquage à électrodes, КНПЭ coke de pyrolyse à électrodes, КНПС coke de pyrolyse spécial, КН coke d'alambic, КЗ-25, КЗ-6, КЗ-0 cokes de carbonisation retardée.

Graisses lubrifiantes

On utilise les *graisses lubrifiantes* pour le graissage des parties frottantes dans les cas où les huiles ne peuvent être employées faute d'étanchéité ou lorsqu'il est difficile de renouveler le lubrifiant dans l'ensemble à graisser. On s'en sert aussi pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion atmosphérique, étancher des assemblages fixes ou mobiles (à vis, à presse-étoupe).

Les graisses sont des huiles de pétrole épaissies à l'aide d'un agent approprié. Suivant leur consistance, les graisses sont *semi-fluides, plastiques, blocs.* D'après leur destination, on distingue les *graisses d'antifriction* (solidols, constalines), *de stockage* (anticorrosive, protectrice), *d'étanchéité.* De plus, selon la nature de l'épaississant utilisé, il y a des *graisses à hydrocarbures* (épaississant : cérésine ou paraffine), *à savon* (à base de savons d'acides gras supérieurs), *minérales* (épaississant : noir de carbone, silicagel, bentonite), *organiques* (un colorant, caséine, etc.).

On produit plus de 140 types de graisses qui se distinguent les unes des autres par leurs viscosité, résistance limite, pénétration, point de goutte, évaporabilité, résistance à l'oxydation, etc.

Produits pétroliers divers

Parmi les produits de traitement du pétrole que nous n'avons pas énumérés ci-dessus on trouve :

1° *pétroles lampants* dont la caractéristique principale est la hauteur de la flamme non fuligineuse ;

2° *essences spéciales* (*solvants*) utilisées dans l'industrie du caoutchouc et dans celle de peintures et vernis, dans la fabrication de colles, l'extraction de corps gras des graines, des feuilles, des os, etc. ;

3° divers *produits lubrifiants* et *réfrigérants* (émulsols, sulfofrésols, huiles de coupe) utilisés dans la coupe du métal, pour dégraisser des pièces métalliques, etc. ;

4° *acides de pétrole* et *leurs sels* (acidol, savon naphténique) dont les applications embrassent savonnerie, peintures et vernis, teinture, imprégnation de traverses;

5° désémulsifiants pour les émulsions de pétrole: contact noir neutralisé et acides gras éthoxylés, sulfacides de pétrole (contact de Pétrov) et quelques autres produits commerciaux.

16.2. Carburants

Toutes les voitures particulières soviétiques, la plupart des camions ainsi que les hélicoptères et certains avions de transport sont équipés de moteurs à piston et à allumage par étincelle qui fonctionnent selon le principe de la « combustion interne ».D'après le combustible utilisé, ces moteurs peuvent être à combustible liquide ou à gaz. D'après le mode d'alimentation du cylindre en charge fraîche, ils sont à quatre ou à deux temps.

Pour transformer le combustible liquide en vapeur et le mélanger à de l'air, les moteurs à combustion interne avec allumage par étincelle utilisent le procédé de carburation qui consiste à diviser le combustible liquide en fines gouttes, l'agiter intensément avec de l'air et le faire évaporer. L'appareil qui réalise ce procédé est appelé *carburateur*, d'où le nom de *moteurs à carburateur* pour les moteurs à piston et à allumage par étincelle. Le combustible utilisé dans ces moteurs est dit *carburant*.

Pendant longtemps, c'est l'essence de distillation directe du pétrole qui a servi de constituant de base des carburants d'automobile. Aujourd'hui, ce produit, dont les caractéristiques d'utilisation sont médiocres, est universellement remplacé par l'essence de reformage catalytique. Ce dernier entre aujourd'hui pour environ 50 % dans la composition des essences auto. On y trouve également, en proportions importantes, des produits de craquage catalytique et de cokéfaction, des alkylats, des produits d'isomérisation d'essences légères, ainsi que des gaz hydrocarbonés liquéfiés (butane, fraction butane-butène), une résine légère de pyrolyse, etc.

Les essences d'avion comportent moins de composants. En règle générale, elles sont à base d'essences de craquage catalytique à deux étages. Parfois on utilise des reformats catalytiques. On y ajoute de l'alkylat, du toluène, de l'alkylbenzène et du pyrobenzène afin d'améliorer les performances.

On trouvera dans le *Tableau 16.2* les hydrocarbures qui composent les carburants. Leur nature et leurs proportions respectives influencent les caractéristiques d'utilisation des carburants commerciaux.

Les caractéristiques d'utilisation des essences doivent assurer aux moteurs une marche normale à tous les régimes. On apprécie une essence d'auto d'après ses paramètres tels que la stabilité à la détonation (pouvoir indétonant), la composition fractionnée, la sta-

Tableau 16.2

Hydrocarbures entrant dans la composition des essences commerciales, en % (massiques)

<table>
<tr><th>Essences</th><th>Arènes</th><th>Cyclanes</th><th>Alcanes</th><th>Alcènes</th></tr>
<tr><td>Essence de première distillation</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>brut de Tatarie</td><td>3-10</td><td>20-30</td><td>60-80</td><td>1-2</td></tr>
<tr><td>brut de Sibérie occidentale</td><td>7-12</td><td>22-35</td><td>55-70</td><td>1-2</td></tr>
<tr><td>brut de Bakou</td><td>2-10</td><td>40-65</td><td>25-50</td><td></td></tr>
<tr><td>Reformat catalytique</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>de régime ménagé</td><td>40-50</td><td colspan="2">50-60</td><td>1-2</td></tr>
<tr><td>de régime rigoureux</td><td>60-70</td><td colspan="2">30-38</td><td>1-2</td></tr>
<tr><td>Essence de craquage catalytique</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>à 1 étage</td><td>20-35</td><td colspan="2">55-65</td><td>8-12</td></tr>
<tr><td>à 2 étages</td><td>25-37</td><td>13-19</td><td>34-60</td><td>1-3</td></tr>
<tr><td>Essence de craquage thermique</td><td>15-35</td><td colspan="2">50-60</td><td>15-25</td></tr>
<tr><td>Essence de cokéfaction</td><td>20-25</td><td colspan="2">25-35</td><td>45-60</td></tr>
<tr><td>Alkylat</td><td></td><td></td><td>100</td><td></td></tr>
</table>

bilité chimique et physique, la teneur en soufre. Les essences d'avion sont caractérisées, en outre, par la température de cristallisation (tenue au froid), la teneur en gommes, une température de combustion élevée.

Stabilité à la détonation. On appelle détonation un régime particulier de la combustion du carburant dans le moteur. Elle apparaît dans les cas où, après allumage du mélange air-essence, seule une partie du carburant a brûlé. Le reste (jusqu'à 20 %) de la charge de combustible s'enflamme immédiatement de façon spontanée. La flamme se propage alors à une vitesse de 1500-2500 m/s au lieu de 20-30 m/s et la pression s'accroît par à-coups. Cette brusque différence de pression engendre une onde de détonation qui se heurte contre les parois du cylindre. Les signes caractéristiques de la détonation sont un bruit métallique provoqué par la reflexion multiple des ondes de détonation par les parois du cylindre, l'apparition dans les gaz d'échappement de bouffées de fumée noire, une montée brusque de la température des parois du cylindre. Une telle combustion fait que le moteur consomme plus de carburant, se surchauffe et présente une baisse de puissance, ses pistons et ses soupapes d'échappement sont détériorés et, finalement, le moteur est mis hors de service.

Le phénomène de détonation est lié aux particularités des réactions de combustion et d'oxydation des hydrocarbures du carburant. Lors de l'aspiration et de la compression, ces hydrocarbures commencent à entrer en réaction avec l'oxygène de l'air pour former des hydroperoxydes. Ces derniers se décomposent avec formation de radicaux libres qui réagissent sur d'autres molécules d'hydrocarbures. C'est déjà une réaction en chaîne. Après l'allumage du mélange air-

essence. les réactions d'oxydation s'accélèrent encore plus, car la température et la pression deviennent plus élevées. Dans la partie du mélange n'ayant pas brûlé, on voit croître la concentration en oxyde de carbone, peroxydes et autres espèces actives. Si une certaine concentration critique en ces particules actives est atteinte, elles réagissent avec la vitesse d'une explosion, le combustible n'ayant pas brûlé s'enflamme immédiatement et la détonation se produit.

La concentration limite au-dessus de laquelle la combustion devient explosive et la propagation normale de la flamme devient détonation sera atteinte d'autant plus vite que la vitesse de formation de peroxydes dans un carburant donné est plus élevée. Les hydrocarbures de structure différente n'ont pas tous la même aptitude à l'oxydation. Le facteur le plus important qui influe sur l'apparition et l'intensité de la détonation, est donc la composition chimique du carburant: plus il renferme d'hydrocarbures formant une quantité abondante de peroxydes dans les conditions de l'oxydation d'avant allumage, plus vite le mélange se saturera en particules actives et la détonation se produira.

Outre la composition chimique, la détonation est favorisée par certaines dispositions constructives particulières du moteur ou par ses conditions d'exploitation. L'augmentation du taux de compression qui est le rapport du volume total du cylindre au volume de la chambre de combustion fait monter les températures et la pression opératoires du moteur, ce qui, à son tour, favorise la détonation.

On caractérise le *pouvoir indétonant* des hydrocarbures et des essences à l'aide de l'indice d'octane. L'*indice d'octane* est une unité conventionnelle de mesure du pouvoir indétonant, numériquement égale au pourcentage volumique de l'isooctane (triméthyl-2,2,4 pentane) dans son mélange avec l'heptane, qui a un pouvoir indétonant équivalent à celui de l'essence testée dans les conditions normales de l'essai. Le pouvoir indétonant est pris égal à 100 pour l'isooctane et à 0 pour l'heptane. Ainsi, si le pouvoir indétonant de l'essence testée s'est trouvé équivalent à celui du mélange composé à 80% d'isooctane et à 20 % d'heptane, l'indice d'octane de cette essence est égal à 80.

On dispose de plusieurs méthodes de détermination des indices d'octane qui diffèrent par le régime de l'essai. Deux procédés, Motor et Research, se sont surtout généralisés. On appelle *sensibilité d'un carburant* la différence entre les indices d'octane déterminés à l'aide de la méthode Research et de la méthode Motor.

La *méthode Motor* (MM) caractérise mieux les caractéristiques antidéntonantes des essences lorsque le moteur fonctionne à un régime « poussé ». La *méthode Research* (MR) s'avère plus adéquate en décrivant le comportement d'un carburant utilisé en ville (vitesses réduites, arrêts fréquents).

On améliore le pouvoir indétonant des carburants en les addition-

Tableau 16.3

Pouvoir indétonant des hydrocarbures

Hydrocarbures	Indice d'octane			Grade pour mélange riche avec 1,6 g/l de PTE
	Méthode Motor		Méthode Research sans PTE	
	sans PTE	avec PTE (1,6 g/l)		
Alcanes				
Butane	92		94	150
Isobutane (méthyl-2 propane)	99		101	160
Pentane	62	83	62	2
Isopentane (méthyl-2 pentane)	90		92	142
Hexane	25		25	—100
Isohexane (diméthyl-2,2 butane)	94	110	92	152
Diméthyl-2,3 butane	95	110	102	205
Méthyl-2 pentane	73	91	73	66
Heptane	0	47	0	—200
Diméthyl-2,4 pentane	93	111	93	143
Triptane (triméthyl-2,2,3 butane)	102	112	106	255
Octane	—20	28	0	—220
Isooctane (triméthyl-2,2,4 pentane)	100	112	100	154
Diméthyl-2,5 hexane	54	83	55	44
Alcènes				
Propène	85		101	
Pentène-2	80		98	
Hexène-2	78		89	
Méthyl-2 hexène-2	79		90	
Triméthyl-2,4,4 pentène-1	86		103	
Octène-2	56		56	
Cycloalcanes				
Cyclopentane	87	95	100	315
Méthylcyclopentane	81	93	91	200
Ethylcyclopentane	61	81	67	115
Cyclohexane	77	87	83	188
Méthylcyclohexane	72	86	75	120
Décaline	38			—70
Tétraline	65			215
Arènes				
Benzène	107		113	220
Toluène	101	104	112	250
Ethylbenzène	97	102	103	250
o-Xylène	100	101	100	—15
m-Xylène	103	105	100	265
p-Xylène	103	105	100	265
Cumène (isopropylbenzène)	99	102	108	280

nant d'additifs appropriés. L'antidétonant le plus répandu dans le monde entier est le *plomb tétraéthyle* (*PTE*).

Le pouvoir indétonant des hydrocarbures individuels dépend de leur composition chimique. Le *Tableau 16.3* regroupe les données relatives à l'indice d'octane, au grade et au comportement en présence de plomb tétraéthyle des hydrocarbures de classes différentes. L'analyse de ces données conduit aux conclusions suivantes.

1° Les alcanes de structure normale possédant jusqu'à 4 carbones ont des indices d'octane élevés (de 90 à 100). Le pentane et les hydrocarbures supérieurs de cette classe sont très peu indétonants. La sensibilité des alcanes normaux est également peu élevée, mais ils réagissent bien à l'addition de PTE. On explique le faible pouvoir indétonant de ces hydrocarbures par leur oxydation facile en peroxydes dans les conditions d'avant allumage.

2° Les alcanes ramifiés présentent une meilleure stabilité à la détonation que les hydrocarbures normaux. Les indices d'octane les plus élevés sont ceux des isomères à méthyles paires sur un même carbone (néohexane, triptane, isooctane étalon). Les alcanes ramifiés ont une faible sensibilité. Ils réagissent bien à l'addition de PTE.

3° Les alcènes ont des indices d'octane supérieurs à ceux des alcanes correspondants. Plus la double liaison est proche du centre moléculaire, plus l'indice d'octane est élevé. Les alcènes à chaîne ramifiée sont plus indétonants que les alcènes normaux. L'effet de l'addition de PTE est faible : probablement, les peroxydes d'alcènes, peu stables, se décomposent facilement même en l'absence d'additif antidétonant.

4° Les arènes benzéniques se caractérisent par des valeurs élevées de l'indice d'octane ($\approx$ 100) et du grade (plus de 200). Le plomb tétraéthyle a peu d'influence sur leur pouvoir indétonant, car les peroxydes formés au cours de l'oxydation précédant l'allumage sont bien peu nombreux. Ces hydrocarbures présentent une très haute sensibilité.

5° Les cycloalcanes inférieurs (cyclopentane, cyclohexane) possèdent un bon pouvoir indétonant et répondent bien à l'addition de PTE. Les cycloalcanes à chaînes latérales de structure normale ont de bas indices d'octane, leur stabilité à la détonation diminuant considérablement avec l'allongement de la chaîne. La ramification des chaînes latérales et l'augmentation de leur nombre favorisent l'accroissement de l'indice d'octane.

La stabilité à la détonation des essences commerciales dépend de leur composition, alors que l'indice d'octane, le grade, la sensibilité et l'amélioration de l'indice d'octane par addition de PTE sont fonction de la structure chimique des composants.

Composition fractionnée. La composition fractionnée des carburants détermine les conditions de la mise en route, la durée de la mise à la température du moteur, sa tenue à l'usure ainsi que le ren-

dement de combustion. Les caractéristiques principales de la composition fractionnée sont les températures d'ébullition des points 10 %, 50 % et 90 % ainsi que la valeur du point final de distillation.

La température d'ébullition du point 10 % caractérise la facilité de mise en route pour une essence donnée. Le point 50 % influence la rapidité de la mise à la température du moteur, la qualité de la formation du mélange air-essence dans le moteur mis à la température, la rapidité du passage du moteur d'un régime de marche à un autre, la régulatirité de la répartition du combustible entre les cylindres d'un moteur multicylindre. Le rendement de combustion est déterminé par la température de distillation de 90 % de l'essence ainsi que par son point final de distillation.

Les conditions d'utilisation des moteurs d'auto varient suivant les saisons. Les normes actuellement en vigueur prévoient des compositions fractionnées différentes pour les essences utilisées en été et en hiver. Les essences d'été présentent une tension de vapeur moins élevée. Normalement, afin qu'une essence commerciale permette une mise en route facile, on l'additionne de composants légers dont la proportion peut atteindre 30 % (fraction directe de distillation point initial-62 °C, isopentane, alkylat). La tension de vapeur requise est maintenue par addition de butane. Les essences d'été renferment ordinairement 2-3 % de butane, celles d'hiver jusqu'à 5-8 %.

Stabilité chimique. Au cours du stockage, du transport et de l'utilisation des carburants, leur composition chimique peut subir des modifications dues, avant tout, aux réactions d'oxydation et de polymérisation. On caractérise la *stabilité chimique des essences d'auto* par la durée de la période d'induction, déterminée dans les conditions normalisées, ainsi que par leur teneur en gommes. La *stabilité chimique des essences d'avion* est caractérisée par la teneur en gommes et la période de stabilité.

Les essences directes, les essences de reformage catalytique et les alkylats qui ne renferment pas d'alcènes se distinguent par leur bonne stabilité chimique. Par contre, les essences de cokéfaction, de craquage thermique et de craquage catalytique à un étage contiennent des quantités notables d'alcènes. Ces composants des essences commerciales s'oxydent facilement en gommes lors du stockage et du transport. On améliore la stabilité chimique des carburants renfermant des composants d'origine secondaire en y ajoutant des additifs antioxydants : *p*-hydroxydiphénylamine, dibutyl *p*-crésol, inhibiteur des gommes ФЧ-16, etc.

Teneur en soufre. Les *composés sulfurés actifs* (sulfure d'hydrogène, mercaptans inférieurs) provoquent une forte corrosion du système de carburant et des réservoirs de transport. Il faut que l'essence soit complètement débarrassée de ces substances. On contrôle la qualité de l'épuration à l'aide d'un test à la plaque de cuivre. Les *composés sulfurés inactifs* (thiophènes, tétrahydrothiophènes, sulfures,

disulfures, mercaptans supérieurs) ne sont pas corrosifs. Pourtant. leur combustion conduit aux oxydes de soufre (SO_2, SO_3) dont l'effet est à l'origine d'une rapide usure par corrosion des différentes pièces du moteur et de la perte de puissance. On arrive à diminuer la teneur en soufre des carburants en appliquant diverses méthodes d'épuration (v. *Chapitres 14* et *15*).

16.3. Carburéacteurs

Aujourd'hui, la plupart des aéronefs sont équipés de moteurs à turbine: turbopropulseurs et turboréacteurs. Dans ces propulseurs, la combustion a lieu dans les chambres spéciales alimentées en air comprimé par un turbocompresseur et en combustible liquide. L'allumage se fait par étincelle électrique. L'alimentation en air et en combustible. la combustion et la formation du jet de gaz chauds sont effectuées simultanément et en continu, en un flux unique.

Suivant qu'ils s'agit d'un turbopropulseur ou d'un turboréacteur, l'utilisation des gaz formés est différente. Dans le turbopropulseur, ces gaz se détendent dans la turbine qui fait tourner le compresseur de l'air et l'hélice qui crée l'essentiel de la poussée. La détente définitive des gaz a lieu dans la tuyère d'éjection : le jet de gaz qui s'en échappe crée la poussée complémentaire (8 à 12 % de la poussée totale). Dans le turboréacteur. les gaz de combustion se détendent dans la turbine qui fait marcher le compresseur et ensuite dans la tuyère d'éjection. La poussée résulte de l'écoulement des gaz par la tuyère. Dans les turboréacteurs modernes. les gaz sortant de la turbine passent par la chambre de postcombustion où l'on brûle une partie du combustible. Après ce passage par la chambre de postcombustion. les gaz qui arrivent dans la tuyère d'éjection ont une température et une vitesse plus élevées et fournissent donc une meilleure poussée.

Les *kérosènes d'aviation* (*carburéacteurs*) utilisés comme combustible dans les moteurs à turbine. sont caractérisés par leurs densité. chaleur de combustion. composition fractionnée. viscosité. température d'apparition des cristaux. teneur en arènes. en soufre. en composés sulfurés actifs, en gommes et en composés non saturés. stabilité thermique.

La *densité* et la *chaleur de combustion* témoignent des possibilités énergétiques d'un carburéacteur. Plus un combustible est dense, plus on peut en charger dans les réservoirs d'un avion en lui assurant ainsi une autonomie plus grande. Lorsqu'on utilise un combustible à pouvoir calorifique élevé, chaque unité de masse ou de volume produit plus d'énergie, les gaz s'écoulent plus vite par la tuyère et la poussée augmente.

La chaleur de combustion d'un hydrocarbure dépend de la teneur en hydrogène de la molécule et du rapport carbone : hydrogène. Plus une molécule possède d'atomes d'hydrogène, plus la chaleur de

combustion est élevée. Les alcanes ont les chaleurs de combustion maximales (par unité de masse), les arènes dégagent le moins de chaleur.

La *composition chimique* du combustible détermine également le rendement de combustion d'un carburéacteur. Les arènes et surtout les hydrocarbures bicycliques (naphténiques) forment en brûlant de la suie et de la calamine qui se déposent sur les parois des combusteurs des chambres de combustion et sur les pulvérisateurs des brûleurs. La formation de calamine perturbe l'aérodynamique du flux gazeux dans la chambre de combustion, modifie la forme du jet de combustible pulvérisé et celle de la flamme. Finalement, les parois des combusteurs sont déformées et détruites. Les valeurs élevées du point final de distillation et de la densité du combustible, de la teneur en composés sulfurés et en gommes favorisent également la formation de calamine.

Voilà pourquoi les normes relatives aux carburéacteurs limitent leurs teneurs en aromatiques et en gommes. Les combustibles pour l'aviation subsonique ne doivent pas contenir plus de 20-22 % d'arènes et les combustibles pour les appareils supersoniques ne peuvent en contenir plus de 10-16 %. La *hauteur de flamme non fuligineuse* (20-25 mm au minimum) et l'*indice luminométrique* sont deux autres caractéristiques de l'efficaicité de combustion des carburéacteurs. On détermine les indices luminométriques par comparaison avec des combustibles étalons. Comme étalons, on utilise la tétraline et l'octane dont les nombres luminométriques sont pris égaux, respectivement, à 0 et à 100. L'indice luminométrique du carburéacteur « PT » ne doit pas être inférieur à 55.

La *composition fractionnée* (l'allure de la courbe de distillation) et la *tension de vapeur saturée* d'un carburéacteur exercent une influence considérable sur les conditions de la formation du mélange air-combustible et sa combustion. Un combustible s'évapore d'autant mieux que sa tension de vapeur est plus élevée.

Une *viscosité* réduite est favorable pour la bonne pulvérisation du combustible : les gouttes formées sont plus ténues. Cependant, une viscosité trop réduite provoquerait l'usure des couples de frottement dans les appareils d'alimentation. La viscosité des carburéacteurs doit donc être supérieure à 1,05-1,5 mm^2/s à 20 °C. Un autre indice important est la *tenue au froid* (température d'apparition des cristaux). En vol subsonique, lorsque le combustible subit, dans les réservoirs, un refroidissement intense, sa température de début de cristallisation ne doit pas être supérieure à —60 °C.

Si, dans les réservoirs de l'avion, le combustible est soumis au froid, dans le système d'alimentation il a, au contraire, à affronter des températures de l'ordre de 150-250 °C. A ces températures, les alcènes, les résines et les mercaptans commencent à se décomposer avec formation de composés insolubles dans le combustible qui obtu-

rent les filtres et les brûleurs, encrassent les surfaces de refroidissement. On exige donc des carburéacteurs une bonne *stabilité thermique* que l'on obtient grâce à l'épuration et à l'addition de dopes.

16.4. Diesel-oils

Les moteurs Diesel sont une variété des moteurs à explosion. Ici le combustible s'enflamme de lui-même au moment où il est injecté dans l'air comprimé par un piston et ayant de ce fait une température élevée. Les diesels sont les machines thermiques les plus économiques: ils consomment moins de combustible et présentent un meilleur rendement que les moteurs à carburateur. On en équipe tracteurs, locomotives, navires de mer et de rivière, camions lourds et autobus, ainsi que les groupes électrogènes mobiles.

Ces moteurs consomment les fractions kérosène-gas-oil de distillation directe et de craquage catalytique.

Les principales caractéristiques d'utilisation des *diesel-oils* sont inflammabilité, composition fractionnée, viscosité, aptitude à la carbonisation, point d'éclair, de trouble et de congélation, teneur en gommes et en composés corrosifs.

Inflammabilité. Dans les diesels, le cycle de fonctionnement se déroule en quatre temps. A la fin de la course de compression, une dose de combustible est injectée, pendant un certain temps, dans l'air comprimé et chaud. Un peu plus tard, le combustible s'enflamme et brûle.

Le temps qui sépare le début de l'injection de l'auto-inflammation du combustible est dit *délai d'auto-inflammation*. Ce temps est variable suivant les combustibles. Certains s'enflamment presque immédiatement après l'injection, d'autres après un certain temps d'attente. Dans le premier cas, le combustible brûle avec une vitesse constante, la pression des gaz de combustion au-dessus du piston augmentant de façon régulière. Dans le second cas, il y a dans le cylindre, au moment de l'inflammation, une quantité importante de combustible qui s'enflamme simultanément et brûle de façon explosive, la pression des gaz montant brusquement, en un saut. Ce phénomène qui ressemble, de l'extérieur, à la détonation dans les moteurs à allumage par étincelle, a reçu le nom de *marche dure* (le moteur « cogne »).

Le délai d'inflammation dépend de la nature des processus d'oxydation qui précèdent l'inflammation. Ce délai est d'autant plus court que la teneur de mélange air-combustible en produits d'oxydation (peroxydes, alhédydes, cétones) est plus élevée.

Pour que le diesel-oil s'enflamme sans intervention d'une source d'allumage extérieure, il faut que sa température d'auto-inflammation soit inférieure à la température de l'air comprimé dans les cylindres (500-550 °C). Ce sont les arènes à courtes chaînes latérales

qui ont la plus haute température d'auto-inflammation ($\approx$ 600 °C), celle des alcanes est la plus basse.

Il est donc clair que l'*aptitude à l'inflammation* est meilleure chez les diesel-oils riches en alcanes et pauvres en arènes. Ces combustibles possèdent un délai d'inflammation plus court et une température d'auto-inflammation moins élevée.

On caractérise l'aptitude à l'inflammation des huiles diesel en les comparant à des combustibles étalons ou en analysant leur composition chimique. Le plus souvent, on a recours aux indices de cétane. On appelle *indice de cétane* le pourcentage volumique de cétane (hexadécane) $C_{16}H_{34}$ dans son mélange avec l'α-méthylnaphtalène dont l'aptitude à l'auto-inflammation est équivalente à celle du combustible testé dans les conditions prévues par la norme. L'indice de cétane de l'hexadécane est pris égal à 100, celui de l'α-méthylnaphtalène à 0. On trouvera ci-après les indices de cétane des hydrocarbures individuels constituant les diesel-oils.

Alcanes

C_{12}	
Dodécane	72,0
Ethyl-3 décane	46,5
Diéthyl-4,5 octane	20,2
C_{13}	
Diméthyl-2,5 undécane	58,0
Propyl-4 décane	39,5
C_{16}	
Hexadécane (cétane)	100,0
Diméthyl-7,8 tétradécane	40,5
C_{18}	
Diéthyl-7,8 tétradécane	67,5
Méthyl-9 heptadécane	66,0
Dibutyl-5,6 décane	29,8
C_{20}	
Diméthyl-9,10 octadécane	59,5
C_{21}	
Hexyl-8 pentadécane	83,0
C_{24}	
Heptyl-9 heptadécane	87,5
Dipropyl-9,10 octadécane	47,3

Alcènes

C_{14}	
Tétradécène	79,0
C_{16}	
Butyl-5 dodécène-4	45,6
Propyl-8 pentadécène	28
C_{21}	
Hexyl-8 pentadécène	47,3

Cycloalcanes

Méthyldodécylcyclohexane	70,0
Cyclohexyldiméthyldodécylméthane	57,0

Bicycloalcanes

Décaline	48,2
Butyldécaline	31,6
Octyldécaline	30,7

Homologues de la tétraline

Dioctyltétraline	25,4
tert-Butyltétraline	16,6
Propyltétraline	7,9

Homologues du benzène

Dodécylbenzène	58,0
Propyloctylphénylméthane	42,0
Phényldihexylméthane	40,3
Heptylbenzène	35,0
Octylbenzène	31,6
Hexylbenzène	26,9
Nonylbenzène	4,4

Homologues du naphtalène

Octylnaphtalène	17,5

Diméthyloctylnaphtylméthane	17,5	Butylnaphtalène	6,2
Méthyldibutylnaphtylméthane	12,3	β-*tert*-Butylnaphtalène	3,5
		α-Méthylnaphtalène	0

Comme il découle de ces données, ce sont les alcanes à chaîne droite qui possèdent les meilleurs indices de cétane. Les indices des alcanes ramifiés sont moins élevés, d'autant moins qu'il y a plus de chaînes latérales. La présence d'une double liaison dans la molécule joue aussi un rôle négatif. Les hydrocarbures bicycliques, homologues du naphtalène, présentent la moins bonne aptitude à l'inflammation. Les indices de cétane des homologues du benzène sont un peu plus élevés. Les cycloalcanes et les bicycloalcanes occupent une position intermédiaire entre les alcanes et les arènes quant à leur aptitude à l'inflammation.

Une mise en route normale et une marche douce des moteurs Diesel sont assurées par l'utilisation des combustibles à un indice de cétane supérieur à 45. D'ailleurs, on peut améliorer cet indice à l'aide de dopes accélérant l'oxydation précédant l'inflammation et réduisant le délai d'inflammation. Il est proposé d'utiliser comme tels divers peroxydes et dérivés nitrés, dont les plus employés sont le nitrate d'isopropyle et le nitrate d'amyle. Ces additifs élèvent l'indice de cétane de 15-20 unités.

On l'a dit, la meilleure aptitude à l'inflammation est celle des combustibles riches en alcanes. Le *point d'aniline* et la *densité* caractérisent le degré de paraffinicité des combustibles. Connaissant les valeurs du point d'aniline et de la densité, on trouve d'après une formule empirique le Diesel index (*DI*) qui augmente avec l'accroissement du point d'aniline et le décroissement de la densité:

$$DI = 2{,}367\,(t + 17{,}8)\left[\frac{1{,}076}{\rho_4^{20} + 0{,}004} - 1\right]$$

où t est le point d'aniline, en °C,
ρ_4^{20} la densité.

Composition fractionnée. L'allure de la *courbe de distillation* d'un diesel-oil influence le rendement de combustion, les conditions de pulvérisation, le taux des fumées échappées, le degré de formation de calamine. Une teneur élevée en fractions légères fait croître la pression de combustion, la marche du moteur devenant plus « dure ». D'autre part, l'alourdissement du combustible a pour résultat de mauvaises conditions de pulvérisation, une moindre vitesse de formation du mélange air-combustible, un taux élevé des fumées et un rendement réduit du moteur. La composition fractionnée optimale est dictée par les dispositions constructives particulières des diesels et par les conditions de leur utilisation. Ainsi, la norme prévoit, pour

les diesel-oils d'auto et de tracteur, de locomotive et de navire, les températures suivantes du point 50 % : moins de 280 °C pour l'été, moins de 250 °C pour l'hiver, moins de 240 °C pour le Nord.

Viscosité, points de congélation et de trouble. Cas caractéristiques définissent les conditions d'alimentation des cylindres en combustible.

La *viscosité* est liée, de plus, aux conditions de pulvérisation. Un diesel-oil peu visqueux à bas point de congélation présente un bon écoulement dans les tuyaux, filtres, pompes et injecteurs même à des températures au-dessous de zéro. La pulvérisation d'un tel combustible est plus régulière et fine, assurant de bonnes conditions d'évaporation, de mélange et de combustion. D'autre part, l'utilisation d'un combustible peu visqueux peut conduire à une usure rapide du moteur. La viscosité des diesel-oils est comprise entre 1,8 et 6,0 mm^2/s à 20 °C. Les diesels fixes à faible vitesse, où le combustible est préchauffé avant d'être envoyé à la combustion, peuvent utiliser des combustibles plus visqueux.

Le *point de congélation* qui caractérise l'immobilisation totale et le *point de trouble* qui correspond à l'apparition des premiers cristaux de paraffine présentent une importance particulière pour les moteurs utilisés en plein air. En se servant de combustibles à point de trouble élevé, on doit compter avec le risque de voir boucher par les cristaux de paraffine les filtres prévus pour débarrasser le combustible des impuretés mécaniques. Les températures de congélation des combustibles destinés aux diesels d'auto et de tracteur ne doivent pas excéder les valeurs ci-après : —10 °C pour l'été, —35 °C pour l'hiver, —55 °C pour le Nord.

Filtrabilité. Depuis quelque temps, on équipe les moteurs Diesel de filtres fins en papier. Cela a conduit à imposer des restrictions plus rigoureuses à la qualité de l'épuration des huiles diesel et à introduire dans la pratique le *coefficient de fibrabilité*. On détermine ce dernier à l'aide d'un appareil spécial en mesurant la variation du rendement d'un filtre lors du passage successif de volumes égaux de combustible. La *filtrabilité* d'un combustible est le rapport de la durée de filtrage de chaque dose (2 ml) suivante de combustible à la durée de filtrage de la dose précédente. Les raffineries devront assurer la production des diesel-oils d'une filtrabilité non inférieure à 2.

Teneur en composés sulfurés. La combustion des huiles diesel renfermant des composés sulfurés conduit à la formation d'oxydes de soufre (SO_2 et SO_3) qui provoquent, en présence d'humidité, une forte corrosion des segments de piston et des fûts des cylindres. Outre cela, l'anhydride sulfurique favorise la polymérisation des composants instables du lubrifiant, d'où la formation d'un dépôt solide sur les parties chaudes du moteur et le grillage des segments. La généralisation du procédé d'hydroraffinage des diesel-oils a permis de diminuer leur teneur en soufre jusqu'à 0,2-0,5 %.

16.5. Fuels

Utilisés comme combustibles dans les chaudières fixes et les chaudières marines, dans les fours métallurgiques, de verrerie, de fabrication de ciment ou de divers produits chimiques, les *fuel-oils* se composent de résidus de la distillation directe du pétrole, de résidus de craquage, de sous-produits de la fabrication d'huiles lubrifiantes (extraits, asphaltes, goudron). S'il est nécessaire de diminuer la viscosité d'un fuel, on ajoute aux résidus jusqu'à 20-25 % de gas-oil.

Pour caractériser les propriétés de l'emploi des fuel-oils, on se sert d'une série de paramètres, dont densité, viscosité, point éclair, cendres, teneur en soufre.

La *viscosité* caractérise les conditions de pulvérisation du combustible et son rendement de combustion. Suivant la viscosité de tel ou tel fuel, on choisit le procédé approprié permettant d'évacuer le fuel et l'envoyer vers le brûleur. La viscosité des fuels pour chaudière ne doit pas être supérieure à 6-16° (viscosité conventionnelle à 80 °C) et celle des Marine Diesel-oils à 5-12° (à 30 °C).

La *teneur en cendres* d'un combustible dépend du procédé de fabrication utilisé: dessalage plus ou moins poussé du brut dans les pétroleries et les raffineries, élimination plus ou moins rigoureuse de la poussière de catalyseur et des réactifs. Les cendres des fuels liquides (qui contiennent des sels de vanadium, de nickel et d'autres métaux lourds) se déposent sur les chaudières, les économiseurs et les autres appareils en réduisant les parcours entre deux réparations consécutives.

Les fuels ne doivent pas renfermer plus de 0,05-0,14 % de cendres.

16.6. Huiles de pétrole

La destination principale des *huiles de pétrole* consiste à réduire le frottement entre les surfaces solides des pièces en mouvement des différents mécanismes, machines, moteurs pour en prévenir l'usure. En présence d'une huile lubrifiante, le frottement sec des surfaces métalliques est remplacé par le frottement des couches d'un liquide visqueux. La cohésion entre les molécules d'huile et les molécules constituant la surface graissée est plus forte que la cohésion entre les molécules à l'intérieur de l'huile : la surface métallique se trouve enduite d'une couche résistante de lubrifiant. Cette couche de lubrifiant exclut le frottement sec et réduit très considérablement l'énergie dépensée afin de surmonter les forces de frottement, car le coefficient de frottement entre les couches d'un lubrifiant liquide est de plusieurs dizaines de fois inférieur au coefficient de frottement sec.

Les caractéristiques d'utilisation principales des huiles lubrifian-

tes de pétrole sont la viscosité en fonction de la température, la fluidité à basses températures, la résistance à l'oxydation.

Viscosité. La viscosité des huiles de graissage doit satisfaire à des exigences très diverses qui varient suivant la nature et la vitesse du mouvement des surfaces de frottement, ainsi qu'en fonction de la charge unitaire. Ainsi, si la viscosité des huiles d'auto est de l'ordre de 5 à 10 mm^2/s ; le graissage des paliers des machines utilisées dans l'industrie du caoutchouc nécessite l'emploi d'huiles d'une viscosité comprise entre 175 et 220 mm^2/s (à 100 °C, dans les deux cas).

La viscosité des huiles tirées d'un même pétrole croît parallèlement à la température du point initial et du point final de distillation. Les fractions ayant les mêmes limites de distillation, mais provenant de pétroles différents. voire tirées d'un même pétrole, mais épurées selon des procédés différents, peuvent bien ne pas avoir une viscosité identique. La viscosité est fonction de la nature et des proportions respectives des hydrocarbures constituant la fraction. qui dépendent à leur tour de la composition chimique du pétrole et des procédés d'élimination des composants indésirables (épuration).

Les alcanes sont les moins visqueux parmi les hydrocarbures pétroliers. Pour les alcanes en C_{20}-C_{25} la viscosité à 50 °C est de 7 à 9 mm^2/s. Si l'on débarrasse une huile de ses alcanes, sa viscosité s'accroît. Les viscosités des alcanes ramifiés et normaux sont voisines.

Les cycloalcanes et les arènes possèdent une viscosité sensiblement supérieure à celle des alcanes. Une huile débarrassée de ses arènes et cyclanoarènes devient moins visqueuse.

Viscosité-température. Pour les huiles utilisées dans une large gamme de températures, telles les huiles moteur, la variation de viscosité en fonction de la température est une caractéristique très importante. Il est nécessaire dans ce cas qu'avec l'abaissement de température, l'accroissement de viscosité ne soit pas brusque. Autrement dit, la courbe viscosité-température doit être le plus coulante possible.

On se sert usuellement de deux grandeurs caractérisant la viscosité en fonction de la température : coefficient de viscosité et indice de viscosité. Le *coefficient de viscosité* est le rapport des viscosités cinématiques d'une huile à 50 et à 100 °C ou à deux autres températures répondant aux limites de l'intervalle de températures dans lequel l'huile concernée est utilisée. Les huiles à courbe de température coulante se caractérisent par de faibles valeurs du coefficient de viscosité. Ce dernier ne reproduit pas entièrement l'allure de la courbe viscosité-température et son emploi ne s'est pas généralisé.

On utilise donc le plus souvent l'indice de viscosité (IV). Cet indice, proposé par Dean et Davis, compare la viscosité de l'huile testée à celle des huiles étalons suivant la formule

$$IV = \frac{L-U}{L-H} 100$$

où L est la viscosité d'une huile de mauvaise qualité tirée d'un pétrole asphalto-résineux qui fournit les huiles dont l'indice de viscosité est pris égal à 0;
H est la viscosité d'une huile de qualité excellente tirée d'un pétrole paraffineux donnant les huiles dont l'indice de viscosité est pris égal à 100,
U est la viscosité de l'huile testée.

On détermine la viscosité *IV* à 38 °C (100 °F) en secondes Saybolt. Une détermination plus répandue consiste à consulter des tables spéciales où l'indice figure en fonction des valeurs de la viscosité à 50 et 100 °C. La courbe viscosité-température la plus coulante correspond aux alcanes normaux dont l'*IV* est supérieur à 200. L'indice des alcanes ramifiés est moins élevé et baisse encore plus avec l'accroissement de la ramification. Les arènes et les cycloalcanes se distinguent par les particularités suivantes.

1° Leurs caractéristiques viscosité-température s'améliorent avec l'accroissement du rapport du nombre de carbones des chaînes alcoyles latérales au nombre de carbones de la partie cyclique de la molécule.

2° Leur *IV* baisse parallèlement à l'augmentation du nombre de cycles dans les molécules.

3° L'*IV* du benzène, du cyclohexane, du naphtalène et de la décaline alcoylés croît d'une façon presque proportionnelle au nombre de carbones de la molécule.

4° Les caractéristiques viscosité-température des cycloalcanes sont meilleures que celles des arènes.

Si l'on veut obtenir une huile de qualité, il faut la débarrasser au maximum des résines et des asphaltènes et en extraire (mais incomplètement) ses arènes polycycliques à courtes chaînes latérales. On doit y garder intacts les cycloalcanes, les arènes et les cyclanoarènes alcoylés à nombre élevé de carbones dans la chaîne latérale.

Fluidité à basse température. Las huiles s'immobilisent à basse température pour deux raisons: augmentation brusque de viscosité ou apparition de structures composées de cristaux d'hydrocarbures solides. Dans le premier cas, l'huile garde toutes les propriétés d'un liquide newtonien, bien qu'elle devienne pratiquement immobile. Dans le second cas, elle acquiert les propriétés d'un système dispersé (non newtonien): sa viscosité dépend désormais de la vitesse de déplacement et du temps d'application de la charge.

On exprime la fluidité des huiles à basse température à l'aide de leur point de congélation. Ses valeurs doivent être comprises entre —30 et —60 °C pour les huiles d'aviation, pour appareils, pour transformateurs. Les huiles à bas point de congélation sont préparées en en éliminant les alcanes solides, les arènes polycycliques et les cyclano-arènes à courte chaîne.

Pouvoir lubrifiant. Parfois, lorsque les huiles lubrifiantes sont

utilisées dans les conditions de charges élevées et de vitesses réduites, on n'arrive pas à obtenir une couche lubrifiante stable d'une épaisseur donnée. C'est alors que la possibilité de créer à la surface métallique une couche extrêmement fine (0,1 à 1,0 μ), mais résistante, revêt une importance primordiale. C'est la *lubrification limite.* L'aptitude d'une huile à former une telle couche est appelée *pouvoir lubrifiant.*

Stabilité chimique vis-à-vis de l'oxygène de l'air. Une caractéristique importante des huiles utilisées en circuit fermé (graissage à circulation) — huiles moteur, à turbines, pour transformateurs — est leur résistance à l'oxydation par l'oxygène de l'air. L'oxydation des composants d'une huile est un processus complexe dont l'évolution dépend de la composition chimique de l'huile (et, avant tout, des hydrocarbures qui la constituent), ainsi que des conditions d'utilisation.

On sait que, tout d'abord, les hydrocarbures s'oxydent en hydroperoxydes et qu'ensuite ces derniers se décomposent ou se transforment en d'autres dérivés oxygénés. Les hydrocarbures des huiles lubrifiantes peuvent présenter deux orientations principales du processus d'oxydation :

Hydrocarbures → peroxydes —
- → acides → hydroxy et céto-acides → produits de condensation des hydroxyacides → acides asphalténiques → carboïdes
- → phénols → asphaltènes → carbènes

L'accumulation de composés oxygénés dans une huile altère ses propriétés de l'emploi.

Nous avons déjà amplement parlé, au *Chapitre 13*, de l'oxydation des hydrocarbures macromoléculaires. Il est établi que ce sont les cycloalcanes à petit nombre de cycles, les arènes et les hydrocarbures hybrides à longues chaînes latérales qui présentent la meilleure stabilité chimique.

On utilise, pour caractériser la stabilité des huiles à l'action de l'oxygène, les indices suivants : susceptibilité générale à l'oxydation ; activité corrosive ; susceptibilité à la formation de vernis ; aptitude à la formation de dépôt dans les moteurs à explosion. Un ensemble de tests de laboratoire ou par utilisation d'un moteur a été proposé pour déterminer ces indices.

Dopage des huiles. Bien souvent, l'épuration des huiles minérales, même si l'on a appliqué les procédés les plus récents, s'avère incapable de fournir des produits qui donneraient pleine satisfaction au consommateur. Si l'on arrive quand même à assurer les caractéristiques d'utilisation demandées, c'est grâce à l'emploi de divers dopes ajoutés à l'huile de base : fraction pétrolière épurée. Suivant l'action qu'ils exercent sur l'huile de base, les dopes peuvent être 1° de viscosité ; 2° de congélation (dépresseurs ou déprimants) ; 3° anti-

oxydants; 4° anticorrosifs; 5° détergents et dispersoïdes; 6° anti-usure et antigrippage; 7° antimousse.

Les additifs qui améliorent à la fois plusieurs propriétés des huiles de graissage sont *polyvalents.*

L'addition de *dopes de viscosité* permet d'augmenter la viscosité d'une huile, de rendre sa courbe viscosité-température plus coulante. On utilise à cet effet des substances à masse moléculaire élevée, très visqueuses, constituées de longues molécules filiformes. Le plus fréquemment, l'usage est fait de deux types de polymères; polyisobutènes d'une masse moléculaire de 4000 à 25 000 et polyméthacrylates d'une masse moléculaire de 3000 à 17 000.

Les *déprimants* abaissent de façon efficace le point de congélation des huiles. Le mécanisme de leur effet dépend de la nature du dope utilisé, deux cas étant possibles: a) effet en surface, lorsqu'une particule du dope regroupe autour d'elle des cristaux de paraffine; b) effet en profondeur, quand il y a destruction de la structure des cristaux de paraffine et diminution du volume des particules cristallisables.

Les *antioxydants* inhibent les réactions d'oxydation. Ces dopes, suivant leurs conditions d'utilisation, peuvent être *à basse température*: dopage des huiles à turbines, pour transformateurs, industrielles, et *à haute température*: dopage des huiles moteur. De bons inhibiteurs d'oxydation à basse température sont l'ionol (dibutyl *p*-crésol) et la *p*-hydroxydiphénylamine. Parmi les antioxydants haute température on trouve les sels barytiques et zinciques de diesters d'acides dithiophosphoriques, le sel calcique d'acide dialcoylaryl-dithiophosphorique.

Afin d'inhiber la corrosion des surfaces métalliques, provoquée par des produits d'oxydation, on additionne les huiles de dopes détergents alcalins qui neutralisent les produits d'oxydation ou inhibent la formation d'acides et de peroxydes. Parmi les *dopes anticorrosifs* les plus efficaces figurent divers composés phosphorés et sulfurés aptes à former des films imperméables stables à la surface métallique.

Les *additifs détergents* et *dispersoïdes* sont destinés à limiter la formation de vernis et de dépôts dans les moteurs. Les détergents contiennent des groupes polaires et de longues chaînes alcoylées qui ont de l'affinité pour les huiles. Grâce à la réactivité de leurs groupes polaires les détergents s'adsorbent à la surface des pièces métalliques en empêchant l'adhérence du noir de carbone et des gommes ainsi que l'accumulation des vernis et des dépôts. Outre cela, les additifs détergents réagissent sur les produits intermédiaires d'oxydation (céto et hydroxyacides) en prévenant ainsi leur condensation qui donnerait des gommes, des vernis et des dépôts. Ces additifs sont des sels de métaux alcalino-terreux, composés à longues chaînes aliphatiques comportant des groupes polaires acides (hydroxyle, carboxyle, groupe sulfonique, groupe phosphate, etc.).

L'effet des additifs dispersoïdes est quelque peu différent. Ces substances, parfaitement solubles dans les huiles, ont la faculté de disperser et de maintenir en suspension de grandes quantités de particules solides. Un tel effet est caractéristique, par exemple, du dope C-5A qui est un dérivé de l'acide succinique (succinimide).

Les *dopes antiusure* et *antigrippage* servent à améliorer le pouvoir lubrifiant des huiles. Les dopes antiusure favorisent la formation d'une couche limite résistante. Ils renferment du phoshore, du soufre et du chlore qui entrent en réaction chimique avec le métal en formant des films minéraux qui ont la nature d'un alliage eutectique. Ces alliages, dont le point de fusion est de loin inférieur à celui du métal même, commencent à couler dans les conditions de la lubrification limite à haute température, la surface métallique devenant comme polie.

Les *additifs antimousse* préviennent le moussage des huiles résultant de leur agitation énergique avec de l'air.

L'avantage des *dopes polyvalents* consiste à pouvoir utiliser un seul additif là où l'emploi de plusieurs dopes spécifiques s'impose. Ce sont soit des mélanges de dopes divers, soit des composés organiques de structure complexe renfermant différents groupes polaires, soufre, phosphore, métaux.

Références

Аксенов А. Ф. Авиационные топлива, смазочные материалы и специальные жидкости (Carburants, lubrifiants et fluides spéciaux d'aviation). М., Транспорт, 1970.

Виноградов И. Э. Противоизносные присадки к маслам (Dopes anti-usure). М., Химия, 1972.

Гун Р. Б. Нефтяные битумы (Bitumes de pétrole). М., Химия, 1973.

Гуреев А. А. Применение автомобильных бензинов (Utilisation des essences d'auto). М., Химия, 1972.

Гуреев А. А., Иванова Р. Я., Щеголев Н. В. Автомобильные эксплуатационные материалы (Produits utilisés dans l'exploitation des automobiles). М., Транспорт, 1974.

Забрянский Е. И., Зарубин А. П. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив (Pouvoir antidétonant et inflammabilité des combustibles moteur). М., Химия, 1974.

Зарубежные топлива, масла и присадки (Combustibles, huiles et dopes étrangers). Под ред. *И. В. Рожкова* и *Б. В. Лосикова*, М., Химия, 1971.

Лосиков Б. В. и др. Топлива для стационарных и судовых газовых турбин (Combustibles pour les turbines à gaz fixes et marines). М., Химия, 1970.

Папок К. К., Рагозин Н. А. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям (Dictionnaire des combustibles, huiles, graisses, dopes et fluides spéciaux). М., Химия, 1975.

Переверзев А. Н., Богданов Н. Ф., Рощин Ю. Н. Производство парафинов (Fabrication de paraffines). М., Химия, 1973.

Рудин М. Г., Драбкин А. Е. Краткий справочник нефтепереработчика (Aide-mémoire sommaire de raffineur). Л., Химия, 1980.

Саблина З. А. Состав и химическая стабильность моторных топлив (Composition et stabilité chimique des combustibles moteur). М., Химия, 1972.

Саблина З. А., Гуреев А. А. Присадки к моторным топливам (Additifs aux combustibles moteur). М., Химия, 1977.

Товарные нефтепродукты, их свойства и применение (Produits pétroliers commerciaux, leurs caractéristiques et utilisation). Справочник. Под ред. *В. М. Школьникова*. М., Химия, 1978.

Фукс И. Г. Пластичные смазки (Graisses plastiques). М., Химия, 1972.

Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа (Procédés de transformation du pétrole et du gaz). 3. М., Химия, 1978.

INDEX

A NOS LECTEURS

Les Editions Mir vous seraient très reconnaissantes de bien vouloir leur communiquer votre opinion sur le contenu de ce livre, sa traduction et sa présentation, ainsi que toute autre suggestion.

Notre adresse:
Editions Mir, 2, Pervi Rijski péréoulok, Moscou, I-110, GSP, U.R.S.S.

Imprimé en Union Soviétique